



# Renforcement des pneumatiques par la silice. Caracterisation physio-chimique et dispersion des granules de silice.

Timothée Dumas

## ► To cite this version:

Timothée Dumas. Renforcement des pneumatiques par la silice. Caracterisation physio-chimique et dispersion des granules de silice.. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2012. Français. <NNT : 2012EMSE0638>. <tel-00740183>

**HAL Id: tel-00740183**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00740183>**

Submitted on 9 Oct 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 2012 EMSE 0638

## THÈSE

présentée par

*Timothée DUMAS*

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des procédés

# *Renforcement des pneumatiques par la silice* *Caractérisation physico-chimique et dispersion* *des granules de silice*

soutenue à Saint Etienne, le 6 janvier 2012

Membres du jury

**Président :**

Christian CARROT

Professeur, Université de Saint Etienne

**Rapporteurs :**

José-Marie LOPEZ-CUESTA  
Jacques PERSELLO

Professeur, Ecole des Mines d'Alès  
Professeur, Université de Nice-Sofia-Antipolis

**Examineurs :**

Laurent GUY  
Edith PEUVREL-DISDIER

Docteur-ingénieur, Rhodia Silica, Collonges  
Chargée de recherche, CEMEF, Sofia Antipolis

**Directeurs de thèse :**

Philippe GROSSEAU  
Gérard THOMAS  
Olivier BONNEFOY

Directeur de recherche, Ecole des Mines de Saint Etienne  
Professeur, Ecole des Mines de Saint Etienne  
Maitre assistant, Ecole des Mines de Saint Etienne

**Invités :**

Bernard CANTALOUBE  
Jean-Charles MAJESTE LABOURDENNE

Ingénieur, MFP Michelin, Clermont-Ferrand  
Professeur, Université de Saint Etienne

## Spécialités doctorales :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
MECANIQUE ET INGENIERIE  
GENIE DES PROCEDES  
SCIENCES DE LA TERRE  
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT  
MATHEMATIQUES APPLIQUEES  
INFORMATIQUE  
IMAGE, VISION, SIGNAL  
GENIE INDUSTRIEL  
MICROELECTRONIQUE

## Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS  
A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS  
G. THOMAS Professeur – Centre SPIN  
B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN  
J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE  
E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I  
O. BOISSIER Professeur – Centre G2I  
JC. PINOLI Professeur – Centre CIS  
P. BURLAT Professeur – Centre G2I  
Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

## Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 1	Informatique	G2I
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	PR 2	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR 0	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURLOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR 2	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFORÉST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LERICHE	Rodolphe	CR CNRS	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MALLIARAS	George Grégory	PR 1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

## Glossaire :

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1 <sup>ère</sup> catégorie
PR 2	Professeur 2 <sup>ème</sup> catégorie
MA(MDC)	Maître assistant
DR	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
IGM	Ingénieur général des mines

## Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé



N° d'ordre : 2012 EMSE 0638

## THÈSE

présentée par

*Timothée DUMAS*

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des procédés

# *Renforcement des pneumatiques par la silice Caractérisation physico-chimique et dispersion des granules de silice*

soutenue à Saint Etienne, le 6 janvier 2012

Membres du jury

**Président :**

Christian CARROT

Professeur, Université de Saint Etienne

**Rapporteurs :**

José-Marie LOPEZ-CUESTA

Jacques PERSELLO

Professeur, Ecole des Mines d'Alès

Professeur, Université de Nice-Sofia-Antipolis

**Examineurs :**

Laurent GUY

Edith PEUVREL-DISDIER

Docteur-ingénieur, Rhodia Silica, Collonges

Chargée de recherche, CEMEF, Sofia Antipolis

**Directeurs de thèse :**

Philippe GROSSEAU

Gérard THOMAS

Olivier BONNEFOY

Directeur de recherche, Ecole des Mines de Saint Etienne

Professeur, Ecole des Mines de Saint Etienne

Maitre assistant, Ecole des Mines de Saint Etienne

**Invités :**

Bernard CANTALOUBE

Jean-Charles MAJESTE LABOURDENNE

Ingénieur, MFP Michelin, Clermont-Ferrand

Professeur, Université de Saint Etienne





# Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du Laboratoire des Poudres en Milieux Granulaires (centre Sciences des Processus Industriels et Naturels) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne. Je tiens en tout premier lieu à remercier M. Christophe Pijolat, directeur du centre SPIN, de m'avoir accueilli au sein de ses laboratoires. J'adresse également mes remerciements à Monsieur Philippe Grosseau, responsable du laboratoire Poudres et Matériaux Multi Composants, pour son accueil dans son équipe.

Mes remerciements les plus sincères vont vers mes directeurs de thèse, Messieurs Philippe Grosseau, Gérard Thomas et Olivier Bonnefoy pour la confiance qu'ils m'ont accordée durant ces trois années. Je tiens tout particulièrement à remercier M. Olivier Bonnefoy pour son dynamisme, sa passion pour la recherche, sa disponibilité, et les nombreux échanges constructifs que nous avons pu avoir.

Je remercie vivement Monsieur Christian Carrot de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse et messieurs José-Marie Lopez-Cuesta et Jacques Persello d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon travail. Je tiens aussi à exprimer mes remerciements aux membres de mon jury, qui ont accepté de juger ce travail de thèse.

Ce travail n'aurait pu exister sans le financement du pôle de compétitivité Axelera qui regroupe des participants tels que Michelin, Rhodia, le CNRS à qui j'adresse mes plus profonds remerciements. Dans le cadre du projet Duramat, dans lequel s'insère cette thèse, je tiens à remercier chaleureusement l'ensemble des partenaires : M. Bernard Cantaloube, M. Julien Berriot, Mme Floriandre Voisin, Mme Lucie Malosse de la société Michelin, M. Laurent Guy, M. Sebastien Nebut, M. Lionel Barriquand, M. Eric Roche de la société Rhodia, M. Jean Charles Majesté, M. Christian Carrot et M. Frédéric Vincent du laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères de l'Université Jean Monnet à Saint Etienne, Mme Edith Peuvrel-Disdier et M. Innocent Boudimbou du Centre de Mise en Forme des Matériaux des Mines ParisTech à Sophia Antipolis, et Mme Juliette Cayer-Barriot, M. Denis Mazuyer, M. Jean-François Caudrelier du Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes de l'Ecole Centrale de Lyon.

La fin de la rédaction et la préparation de ma soutenance se sont déroulées alors que j'avais déjà commencé l'après thèse au sein de la société Rhodia/Solvay. Je tiens à remercier

Mme Elisabeth Apra, M. Bruno Amram et Mme Anne Marie Le Govic de m'avoir laissé du temps pour terminer ma thèse. Je remercie aussi tous mes collègues au Centre de Recherche et Technologie d'Aubervilliers (CRTA) pour leur soutien.

Durant ces trois années à l'Ecole des Mines, j'ai eu la chance de rencontrer un certain nombre de personnes qui m'ont permis de conduire mon projet dans une très bonne ambiance. J'aimerais donc remercier l'ensemble du centre SPIN et plus particulièrement le laboratoire PMMC.

Je tiens spécialement à remercier Marie-Claude Bartholin pour sa confiance, ses conseils et son expertise dans le domaine de la granulométrie, Mélanie, qui a eu la lourde tâche de me supporter au quotidien dans le bureau, pour sa bonne humeur, les nombreux fous rires et surtout... les défilés de mode, Carole pour son aide précieux en ce qui concerne les tâches administratives, mais également l'ensemble des personnes que j'ai pu fréquenté dans les labos, lors des pauses café, des repas ou des parties endiablées de Soccer 5 : Alex, Henri, Laetitia P, Laetitia V, Thomas, Mélanie A, Thu Hien, Sébastien, Akira, Lara, Coralie, Jérôme, Lydie, Iolanda, Fatima.

Je souhaite également exprimer toute ma gratitude à André Aimée Toucas, Paul Jouffrey, Stéphanie Javelle, Baroudi Bendjeriou, David Marchat, Gilles Blanc, Jérémie Pourchez, Jérôme Mancuso, Marc Rouvière, Olivier Valfort, Albert Boyer ...

J'aimerais aussi remercier Pauline Kizirian qui, dans le cadre de son stage, m'a permis d'avancer plus rapidement d'un point de vue expérimental.

Un peu de sport maintenant pour remercier l'ensemble des sportifs du club footing et de l'équipe de foot qui m'ont permis de me défouler : Alex, Christian, David, Eric, Fred, François, Guillaume, Jean Paul, Jean Pierre, Loïc, Laëtitia, Laura, Pierre, Richard, Stéphane, Thierry, Thomas...

Ces remerciements ne sauraient être complets sans une pensée pour mes amis et ma famille. Je tiens tout particulièrement à adresser un GRAND MERCI à mes parents qui ont su m'aider et m'encourager durant ces longues études.

Merci à toutes et à tous

# Sommaire

<b>Nomenclature.....</b>	<b>.....</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Problématique.....</b>	<b>1</b>
<b>Contexte.....</b>	<b>1</b>
<b>Objectifs.....</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre I. Étude bibliographique.....</b>	<b>5</b>
<b>I.1. Le renforcement des pneumatiques.....</b>	<b>5</b>
<b>I.2. Elaboration de granules de silice.....</b>	<b>10</b>
I.2.1. Procédé de synthèse.....	10
I.2.2. Phénomènes physico-chimiques.....	12
I.2.3. Structure des agglomérats.....	15
<b>I.3. Coulabilité des milieux granulaires.....</b>	<b>16</b>
I.3.1. Qu'est ce qu'un milieu granulaire ?.....	16
I.3.2. Caractéristiques du milieu granulaire.....	17
I.3.3. La cohésion et les forces inter-particulaires.....	18
I.3.3.1. Les forces de Van der Waals.....	18
I.3.3.2. Les ponts liquides.....	18
I.3.3.3. Les ponts solides.....	19
I.3.3.4. Les forces électrostatiques.....	19
I.3.4. Mécanique des milieux granulaires.....	20
I.3.4.1. Le frottement solide, état des contraintes en un point.....	20
I.3.4.2. Les cercles de Mohr.....	21
I.3.4.3. Critère de rupture de Mohr-Coulomb.....	23
I.3.4.4. Problèmes liés à la détermination de l'angle de talus.....	25
I.3.5. Techniques de caractérisation des milieux granulaires.....	26
I.3.5.1. Mesures angulaires (mesures d'angle de repos).....	26
I.3.5.2. Tests de compression.....	28
I.3.5.3. Tests de cisaillement.....	30
<b>I.4. Fragmentation des poudres.....</b>	<b>31</b>
I.4.1. Mécanismes de fragmentation.....	32
I.4.1.1. Mécanisme de dispersion par érosion.....	32
I.4.1.2. Mécanisme de dispersion par rupture.....	33
I.4.1.3. Autres mécanismes de dispersion.....	34
I.4.2. Méthodes de sollicitation.....	35
I.4.2.1. Dans l'air.....	35

I.4.2.2.	Dispersion dans un milieu liquide .....	44
I.4.2.3.	Dispersion dans un milieu visqueux .....	47
I.4.3.	Cas du noir de carbone et de la silice .....	48
<b>I.5.</b>	<b>Les bilans de population .....</b>	<b>49</b>
I.5.1.	Introduction aux bilans de population .....	49
I.5.2.	Modélisation de la fragmentation.....	50
I.5.2.1.	Caractérisation de la distribution après sollicitation .....	50
I.5.2.2.	Caractérisation de la distribution pendant la sollicitation .....	52
<b>Chapitre II.</b>	<b>Caractérisation des charges de silice .....</b>	<b>61</b>
<b>II.1.</b>	<b>Dispositifs et protocoles expérimentaux .....</b>	<b>61</b>
II.1.1.	Analyse morphologique .....	61
II.1.1.1.	Tomographie X .....	61
II.1.1.2.	Microscopie.....	62
II.1.2.	Analyse granulométrique.....	65
II.1.2.1.	Le tamisage .....	65
II.1.2.2.	La sédimentation.....	65
II.1.2.3.	Le compteur Coulter .....	66
II.1.2.4.	L'analyse par imagerie .....	66
II.1.2.5.	La granulométrie laser .....	66
II.1.2.6.	Impacteurs en cascade (ELPI).....	69
II.1.3.	Analyse chimique .....	69
II.1.3.1.	Spectrométrie en énergie .....	69
II.1.3.2.	Zétamétrie.....	70
II.1.4.	Caractérisation mécanique .....	71
II.1.4.1.	Compression d'un lit de poudre.....	71
II.1.4.2.	Cisaillement d'un lit de poudre .....	72
II.1.4.3.	Test de coulabilité Flodex.....	73
II.1.4.4.	Nano-indentation.....	74
II.1.4.5.	Compression uniaxiale d'un granule isolé.....	78
<b>II.2.</b>	<b>Matériaux .....</b>	<b>79</b>
<b>II.3.</b>	<b>Caractérisations physico-chimiques et morphologiques .....</b>	<b>81</b>
II.3.1.	Étude sur un ensemble de granules pour les silices Z1115MP et Z1165MP.....	81
II.3.1.1.	Analyse morphologique et granulométrique .....	81
II.3.1.2.	Aptitude des silices à s'écouler .....	90
II.3.2.	Étude sur un granule pour les silices Z1115MP et Z1165MP .....	94
II.3.2.1.	Étude morphologique .....	94
II.3.3.	Caractérisations des silices pilotes.....	106
II.3.3.1.	Analyse morphologique .....	106
II.3.3.2.	Analyse chimique .....	107
II.3.3.3.	Récapitulatif des propriétés physico-chimiques des silices .....	109

<b>Chapitre III. Caractérisation de la fragmentation de granules de silice .....</b>	<b>111</b>
<b>III.1. Mise au point d'une méthodologie .....</b>	<b>111</b>
III.1.1. Dispositifs expérimentaux d'étude de la fragmentation dans l'air.....	111
III.1.1.1. Lit fluidisé.....	111
III.1.1.2. Impact sur paroi.....	112
III.1.1.3. Tests abandonnés .....	113
III.1.2. Dispositifs expérimentaux d'étude de la fragmentation dans l'eau .....	118
III.1.2.1. Influence du liquide .....	118
III.1.2.2. Dispersion par la mise en mouvement de la suspension.....	119
III.1.2.3. Ajout d'un système de fragmentation : sonde US .....	120
III.1.3. Choix des paramètres pour décrire la fragmentation .....	126
<b>III.2. Résultats.....</b>	<b>128</b>
III.2.1. Étude de la fragmentation durant le transport et la manutention .....	128
III.2.1.1. Tests dans l'air .....	128
III.2.1.2. Test dans l'eau .....	130
III.2.2. Étude de la fragmentation sous ultrasons à forte puissance .....	142
III.2.2.1. Etude paramétrique.....	145
III.2.2.2. Interprétation .....	146
III.2.3. Influence du milieu de suspension sur la fragmentation des granules .....	152
<b>III.3. Conclusions : caractérisation de la fragmentation .....</b>	<b>154</b>
<b>Chapitre IV. Modélisation de la fragmentation.....</b>	<b>155</b>
<b>IV.1. Choix de la méthode de modélisation .....</b>	<b>155</b>
<b>IV.2. Développement du programme .....</b>	<b>156</b>
<b>IV.3. Modélisation de la fragmentation de granules de silice .....</b>	<b>159</b>
IV.3.1. Choix des fonctions de la modélisation .....	159
IV.3.1. Résultats de la modélisation.....	162
IV.3.1.1. Etude préliminaire : plan d'expérience .....	163
IV.3.1.2. Résultats.....	164
<b>IV.4. Perspectives de modélisation.....</b>	<b>178</b>
<b>Chapitre V. Liens entre les propriétés physico-chimiques et la fragmentation .....</b>	<b>179</b>
<b>V.1. Influence de la morphologie sur les mécanismes de fragmentation .....</b>	<b>180</b>
V.1.1. Influence de la présence d'une croûte.....	180
V.1.2. Influence de la porosité .....	181
V.1.3. Influence de l'aire spécifique .....	182
<b>V.2. Modifications de la morphologie.....</b>	<b>182</b>
V.2.1. Modification de la barbotine .....	182
V.2.1.1. Ajout d'un acide .....	183
V.2.1.2. Ajout d'un sel métallique .....	184
V.2.2. Modification des paramètres d'atomisation.....	185

V.2.3. Modification a posteriori de la morphologie .....	185
<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>189</b>
<b>Annexe A. Coefficients de la modélisation .....</b>	<b>193</b>
<b>Références .....</b>	<b>195</b>

# Nomenclature

## Latin

Symbole	Unité	Description
$\bar{F}$	N	Force cohésive moyenne des particules
$\dot{M}$	kg/h	Débit massique
$\vec{N}$	N	Force normale
$\vec{P}$	N	Poids
$\vec{T}$	N	Force tangentielle
[f]	/	Fraction massique initiale de particules dans chacune des classes de taille
[P]	/	Fraction massique après sollicitation dans chacune des classes de taille
[X]	/	Proportion de particules transférées d'une classe de taille à l'autre
A	J	Constante de Hamaker
a	nm	Distance entre les particules
A(h), A(h <sub>c</sub> )	nm <sup>2</sup>	Aire de contact
a'	-	Constante
A'		Constante pré-exponentielle
A <sub>granule</sub>	m <sup>2</sup>	Aire du granule
B, [B]	/	Fonction de fragmentation, matrice de fragmentation
b <sub>i</sub> <sup>m</sup>	/	i <sup>ème</sup> paramètre de fragmentation pour le mécanisme m
c		Cohésion
C <sub>p</sub>	kJ/kg/°C	Capacité calorifique de la suspension
D <sub>0</sub>	m	Diamètre d'ouverture
D <sub>43</sub> , d <sub>43</sub>	μm	Diamètre moyen en volume
d <sub>50</sub>	μm	Diamètre médian
d <sub>gran</sub>	μm	Diamètre du granule
d <sub>p</sub> , d <sub>part</sub>	nm	Diamètre des particules
d <sub>pp</sub>	nm	Diamètre des particules primaires
D <sub>r</sub>	m	Diamètre externe du rotor



Symbole	Unité	Description
$E$	J	Energie
$E_c$	J	Energie cinétique
$E_i$	J	Energie absorbée par la particule
$E_{\text{indenteur}}$	GPa	Module de Young de l'indenteur
$E_{R1}$	J	Energie résiduelle lors de l'impact
$E_{R2}$	J	Energie transmise au contre piston
$E_s$	GPa	Module de Young de l'échantillon
$E_{\text{Young}}$	GPa	Module de Young réduit
$f_{(dv,du)}^m$	/	Distribution en taille $d_v$ des granules pour le mécanisme m
$F_a$	/	Nombre de fragments
$F_{\text{cap}}$	N	Force capillaire
$F_{\text{coh}}$	N	Force de cohésion
$F_{\text{disp}}$	N	Force de dispersion
$F_{\text{hydro}}$	N	Force hydrodynamique
$F_{\text{VdW}}$	N	Force de Van der Waals
$g$	$\text{m}^2/\text{s}$	Accélération de la pesanteur
$h$	Nm	Déplacement de l'indenteur
$H$	$\text{N}/\text{m}^2$	Dureté
$h_0$	M	Distance entre le point de libération du granule et la zone d'impact
$h_c$	M	Profondeur de contact
$h_{\text{end}}$	M	Profondeur maximale
$h_f$	M	Profondeur de l'indent
$K$	%	Indice de réduction de taille
$k', k_2, k_3,$	/	constantes
$k_4, k_5$		
$K''$	/	Coefficient caractéristique de l'attrition du matériau
$k_1$	$\mu\text{m}$	Taille minimum des grains qui subissent la fragmentation
$k_2$	$\mu\text{m}$	Taille limite supérieure à laquelle toutes les particules de taille $u > k_2$ sont fragmentées
$K_{\text{coord}}$	/	Coordinance
$k_i^m$	/	$i^{\text{ème}}$ paramètre de la fonction de sélection pour le mécanisme m
$m$	/	Constante
$m_1$	G	Masse à l'extrémité du pendule
$m_2$	G	Masse du contre piston
$m_p$	G	Masse de la particule

Symbole	Unité	Description
$m_{\text{pendule}}$	kg	Masse de chaque pendules
$m_{\text{poids}}$	kg	Masse du mobile
$m_{\text{SiO}_2}$	g	Masse de silice
$n$	1/s	Fréquence de rotation
$n_{\text{cont}}$	/	Nombre de particules en contact
$n_p$	/	Nombre de particules
$P_{50}$	%	Passant à 50 micromètres
$P_b$	W	Puissance fournie au granule pour la fragmentation
$P_{\text{cal}}$	W	Puissance perdue sous forme de chaleur
$P_{\text{charge}}$	$\mu\text{N}$	Charge
$P_{\text{charge max}}$	$\mu\text{N}$	Charge maximale appliquée
$P_{\text{eff}}$	W	Puissance effective
$P_f$	$\text{dynes/cm}^2$	Pression du à la friction interne
$P_{\text{heat}}$	W	Puissance perdue par chauffage de la suspension
$P_{\text{losses}}$	W	Puissance perdue au niveau de l'air ambiant par sonoluminescence et ondes acoustiques
$P_{\text{réelle}}$	W	Puissance réelle
$q$	/	Ordre de la dépendance en taille
$R_0$	$\mu\text{m}$	Rayon des agglomérats initial (à $t=0$ )
$r_1$	Nm	Rayon de la particule
$r_2$	Nm	Rayon
$R_t$	$\mu\text{m}$	Rayon des agglomérats à l'instant $t$
$r_{\text{trou}}$	cm	Rayon du trou
$S, [S]$	/	Fonction de sélection, matrice de sélection
$S_0$	/	Fonction de sélection pour $q=0$
$S_{\text{cont}}$	$\mu\text{N/nm}$	Raideur du contact
$t$	S	Temps
$t_{\text{eff}}$	S	Temps effectif
$t_{\text{réel}}$	S	Temps réel de sonification
$u, d_u$	$\mu\text{m}$	Diamètre des granules avant sollicitation
$v, d_v$	$\mu\text{m}$	Diamètre des granules après sollicitation
$v_0$	m/s	Vitesse de la particule lors de l'impact
$v_1$	m/s	Vitesse de l'extrémité du pendule
$V_m$	mL	Volume mort
$V_s$	mL	Volume sonifié
$X(t)$	$\mu\text{m}$	Paramètre représentant l'état de dispersion d'une poudre

Symbole	Unité	Description
		(taille...)
$w_T$	/	Quantité de particules de diamètre inférieur à $d_T$ créées lors du cisaillement

## Grecs

Symbole	Unité	Description
$\rho_p$	$\text{g/cm}^3$	Masse volumique de la particule
$\gamma_l$	N/m	Tension superficielle du liquide
$\phi_{eq}$	°	Angle de talus équivalent
$\mu_{eq}$	/	Coefficient de frottement statique inter grains équivalent
$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$	Pa	Contraintes compressives selon trois axes perpendiculaires (1 : verticale, 2 et 3 : horizontales)
$\sigma_A, \sigma_S$	Pa	Contraintes compressives
$\tau, \tau_A, \tau_S$	Pa	Contrainte de cisaillement
$\sigma_\alpha, \tau_\alpha$	Pa	Contraintes compressive et de cisaillement en un point A
$\sigma_N$	Pa	Contrainte normale
$\sigma_C$	Pa	Contrainte de rupture
$\phi$	°	Angle de frottement interne
$\alpha$	°	Angle entre l'horizontale et le plan de cisaillement
$\theta$	°	Angle entre la position verticale du pendule et sa position décalée en début de test
$\gamma$	Pa	Contrainte de cisaillement
$\beta$	/	Fraction de la force agissant sur le fragment
$\Psi_0$	°	Angle du modèle de Bagster (1974)
$\varepsilon$	/	Porosité
$\tau_c^{\text{érosion}}$	Pa	Contrainte minimale nécessaire pour avoir de l'érosion
$\sigma_{disp}$	Pa	Contrainte de dispersion
$\theta_{ind}$	/	Constante dépendant de l'indenteur
$\nu_i, \nu_s$	GPa	Coefficient de Poisson de l'indenteur et de l'échantillon

# Introduction

## Problématique

La réduction de la consommation énergétique est, actuellement, un paramètre de première importance dans l'élaboration de nouveaux produits. Le domaine des transports est au premier plan car grand consommateur en énergie. Si nous faisons un bilan énergétique lors du fonctionnement d'un véhicule, il est possible de se rendre compte qu'une grande part est due au pneumatique (pour une plage de vitesse comprise entre 40 et 80 km/h, la résistance au roulement des pneumatiques serait responsable de 30% de la consommation). En 1992, Michelin développe un pneumatique vert. Celui-ci est majoritairement composé d'une silice précipitée de Rhodia en remplacement du noir de carbone. Il a permis une réduction substantielle de la consommation de carburant des voitures particulières en Europe et est devenu le standard du marché. Toutefois, une adaptation des procédés de mise en œuvre a été nécessaire afin de disperser la silice. Cette étape est toujours délicate de nos jours.

L'amélioration et la maîtrise de la phase de mélangeage permettrait une meilleure optimisation des procédés de fabrication et des performances (en utilisation et environnementale) des produits finis. Les enjeux qui en découlent sont donc une réduction des coûts énergétiques en production et en utilisation mais également une augmentation de la durée de vie.

## Contexte

Depuis plusieurs années, l'impact environnemental est un paramètre prépondérant dans l'élaboration de nouveaux matériaux. Le pôle de compétitivité Chimie-Environnement Lyon et Rhône-Alpes (AXELERA) a été créé dans cette optique. Il a à son actif plusieurs programmes dans ce sens, dont DURAMAT qui porte sur l'élaboration de matériaux fonctionnels à base de polymères spéciaux pour un développement durable. Ce programme peut-être divisé en un ensemble de sous-projets dont l'un porte sur le renforcement des élastomères par de la silice précipitée pour une application dans le domaine des pneumatiques. Ce travail porte donc à la fois sur l'étude des conditions opératoires de mélangeage, et sur l'influence des propriétés physico-chimiques de granules de silice afin d'optimiser sa dispersibilité.

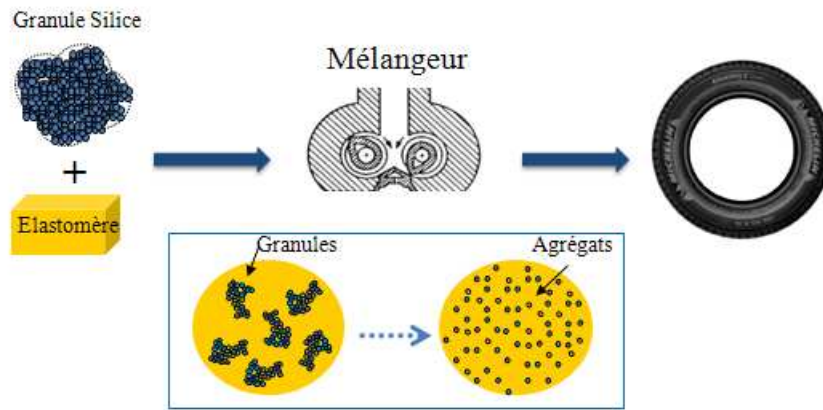


Figure 0-1 : Étapes de fabrication d'un pneumatique

Dans le cadre de ce programme, deux groupes industriels (Rhodia et Michelin) et des équipes académiques interviennent chacun sur une étape du procédé de fabrication d'un pneumatique. Le programme est donc structuré de la manière suivante entre les partenaires :

- ✓ **Rhodia** fournit la silice précipitée et travaille sur la modification des silices
- ✓ Le **Laboratoire des Procédés en Milieux Granulaires** (LPMG/EMSE) réalise une caractérisation physico-chimique et travaille sur la dispersion à sec et dans l'eau.
- ✓ Le **Centre de Mise en Forme des Matériaux** (CEMEF/Mines ParisTech) s'intéresse à la caractérisation de la dispersion des silices en milieu élastomère dilué.
- ✓ L'équipe d'**Ingénierie des Matériaux Polymères** (IMP/UJM) s'occupe de l'optimisation de la dispersion au mélangeur.
- ✓ **Michelin** réalise et caractérise des produits semi-finis et réalise des essais pneumatiques.
- ✓ Le **Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes** (LTDS/ECL) travaille sur les mécanismes d'usure des produits semi-finis.

Notre étude, au Laboratoire des Procédés en Milieux Granulaires à l'École des Mines de Saint Etienne, porte sur la caractérisation physico-chimique et sur le comportement des granules de silice lors des étapes précédant le mélangeage dans l'élastomère. En effet, lors des étapes de transport et de manutention entre les sites de synthèse de Rhodia et de mélangeage avec l'élastomère par Michelin, les micropertes de silice précipitée vont subir une multitude de contraintes. Les granules vont subir une attrition, se fragmenter, rendant les mesures et les pesées plus délicates et générant des fines dans l'atmosphère. Il va donc être nécessaire de limiter au maximum ces phénomènes dans les étapes de pré-mélangeage tout en n'affectant pas la bonne dispersibilité en mélangeur.

### **Objectifs**

L'objectif de cette thèse va être de réaliser une caractérisation physico-chimique de granules de silice et d'étudier l'influence de ces propriétés sur la dispersion.

Le premier chapitre de ce manuscrit introduira, après une présentation générale du renforcement des pneumatiques, l'état de l'art en ce qui concerne l'élaboration de silice précipitée, le comportement des milieux granulaires, les phénomènes de fragmentation. Enfin le dernier point de cette bibliographie sera consacré à la modélisation de la fragmentation.

Le chapitre II portera sur l'élaboration et l'étude physico-chimique de granules de silice.

Le chapitre III sera consacré à l'étude de la dispersion dans différents milieux de granules de silice précipitée. Pour ce faire, différents protocoles mis en place afin de solliciter des granules de silice en milieu dilué seront présentés.

Dans le chapitre IV une modélisation de la dispersion sera développée en se basant sur un modèle matriciel.

Enfin, le chapitre V aura pour but de tenter de faire le lien entre les résultats obtenus aux chapitres II et III.



# Chapitre I. Étude bibliographique

Inventé à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, le pneumatique est devenu un objet du quotidien (automobile, car, vélo, avion, métro...). Il est en effet un élément indispensable dans la composition de tout véhicule. Il ne doit pas se déformer sous l'effort et doit rester flexible afin de contribuer à la suspension et au confort. Il doit également permettre le transfert au sol de l'accélération et du freinage du véhicule. Enfin, il participe à la tenue de route en maintenant la stabilité de la trajectoire. Le pneumatique joue donc de nombreux rôles que ce soit pour le confort ou la sécurité. Afin de remplir toutes ces exigences, le pneu n'a cessé de se perfectionner pour devenir, au fil du temps, un produit de haute technologie.

## **I.1. Le renforcement des pneumatiques**

Afin de comprendre l'importance du renforcement de la matrice élastomère entrant dans la fabrication d'un pneumatique, penchons-nous sur sa composition.

### **Composition d'un pneumatique**

Le pneu est un assemblage complexe de nombreux composants. Sa fabrication nécessite une grande variété de matières premières : gommes naturelles ou synthétiques, câbles métalliques, fibres textiles, et adjuvants divers. La Figure I-1 indique les proportions des différents constituants d'un pneumatique.

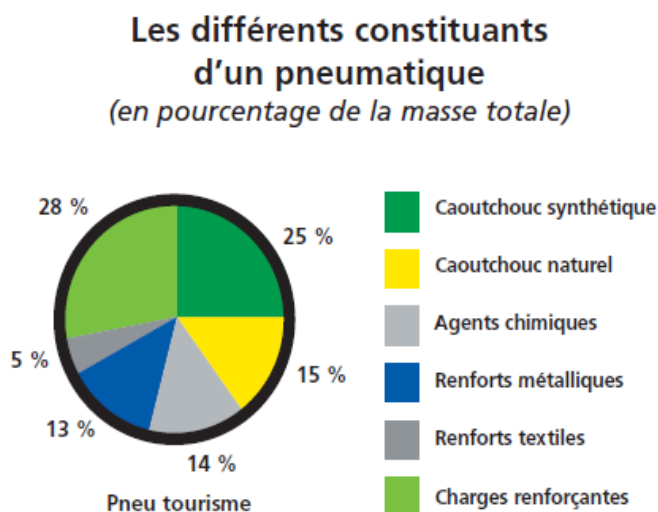


Figure I-1 : Composition générale d'un pneumatique (Michelin 2002)



Il est constitué de différentes couches collées les unes aux autres comme il est possible de le voir sur la Figure I-2 :

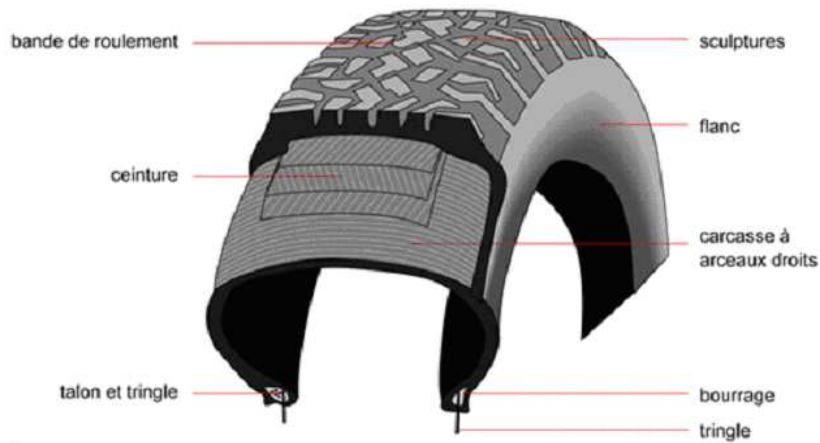


Figure I-2 : Squelette d'un pneumatique (Extrait de [http://www.association-exergie.org/IMG/png/structure\\_pneu.png](http://www.association-exergie.org/IMG/png/structure_pneu.png))

Chacune de ces couches joue un rôle très important. Il est possible de distinguer la bande de roulement, les flancs, la carcasse, et la zone d'accrochage.

La **bande de roulement** constitue la partie en contact avec la route. Le mélange qui la compose doit permettre une bonne adhérence sur tous les types de sol, résister à l'usure, et à l'échauffement.

Les **flancs** correspondent à la zone latérale du pneu. Ils sont capables de supporter une déformation à chaque tour de roue.

La **carcasse** est le squelette du pneu. Elle est réalisée par un assemblage de nappes de fils, noyés dans la gomme.

Enfin la **zone d'accrochage** permet la mise en place et le maintien du pneu sur la jante. Cette zone transmet le couple entre la jante et le pneumatique et permet également d'assurer l'étanchéité dans le cas de pneus « tubeless ».

Intéressons-nous maintenant à la **bande de roulement** qui est une zone particulièrement importante d'un pneumatique car en contact direct avec le sol.

### La bande de roulement

La bande de roulement est la seule partie du pneumatique en liaison avec le sol. La surface de contact n'est pas plus large que la paume de la main. C'est pourtant au travers de cette aire

de contact que le pneumatique doit pouvoir résister à des contraintes très importantes (accélération et freinage du véhicule, poids du véhicule...). Le matériau qui la constitue doit donc permettre, en permanence, une adhérence sur tout type de sols, résister à l'usure, à l'abrasion et s'échauffer faiblement. Tout cela constitue un effort considérable pour une si petite surface.

La formulation de la bande de roulement est donc primordiale afin de remplir toutes ces exigences. Un grand nombre de composants sont nécessaires pour sa conception, comme l'indique le Tableau I-1.

Ingrédients	Composition (g)
Styrène Butadiène Rubber (SBR)	100
Silice	50-80
Agent de couplage	5-8
Huile	40-60
Antioxydant	3-4
Antiozonant	1-3
Soufre	1-3
Activateur	1-2
Accélérateur	1-2

Tableau I-1 : Exemple de formulation pour la bande de roulement d'un pneumatique (Bomal 1996)

Regardons d'un peu plus près ces différents composants.

Dans les pneumatiques, différents **élastomères** sont utilisés. En premier lieu, nous pouvons citer le *caoutchouc naturel*. Il présente de très bonnes propriétés mécaniques et une bonne tenue aux basses températures. D'autres élastomères peuvent être associés au caoutchouc naturel. Ce sont des élastomères synthétiques. Parmi ceux-ci, nous pouvons noter le *styrène butadiène rubber* (Figure I-3), majoritaire dans la bande de roulement. Il possède une très bonne résistance à l'abrasion et une bonne tenue mécanique.

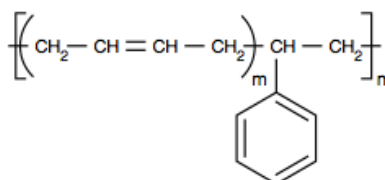


Figure I-3 : Structure chimique du copolymère styrène butadiène

Les **charges renforçantes** telles que le noir de carbone et la silice permettent d'améliorer les propriétés du pneumatique, comme l'adhérence et la résistance au roulement. Ce point sera développé dans la section suivante.

Les **agents de couplage** permettent de créer une liaison entre la charge et l'élastomère en créant des « ponts chimiques ».

Les **huiles** permettent à la fois de faciliter le mélangeage et donc de réduire les coûts de production sans altérer les propriétés finales du matériau.

Le **soufre** est l'agent utilisé pour la vulcanisation. Lors de cette étape, le soufre permet de figer la chaîne élastomère et donc d'empêcher l'écoulement du matériau. Un réseau tridimensionnel est alors formé au moyen de ponts soufrés ce qui va permettre d'accroître la cohésion et les propriétés mécaniques.

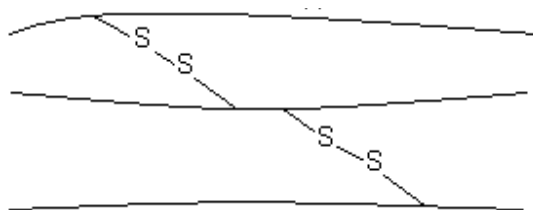


Figure I-4 : Réticulation des chaînes élastomère lors de la vulcanisation

Des **activateurs** et des **accélérateurs** sont également utilisés afin d'améliorer la cinétique de la réaction de vulcanisation.

Enfin, des antioxydants et antiozonants sont employés afin de limiter les effets de l'oxygène et de l'ozone qui détériorent les liaisons covalentes des chaînes élastomères.

Dans la suite, nous allons plus particulièrement nous focaliser sur certains composants de la bande de roulement : **les charges renforçantes**.

### Les charges renforçantes

Les charges sont des substances qui, ajoutées à un élastomère, vont permettre une modification notable de ses propriétés mécaniques et/ou électriques et/ou thermiques. Nous parlons de charges renforçantes lorsqu'elles modifient les propriétés mécaniques.

Nous allons nous pencher successivement sur les deux grandes charges de renforcement utilisées dans l'industrie des pneumatiques que sont le noir de carbone et la silice précipitée.

Le **noir de carbone** (Donnet 1993) est la charge de renforcement historique ; il est utilisé depuis de nombreuses années dans l'industrie. Il permet notamment d'améliorer la résistance à l'usure du pneumatique. C'est lui qui donne sa couleur noire au pneu, qui sans cela serait blanc. Il est produit à partir de la combustion d'hydrocarbure à haute température.

La **silice précipitée** est une charge renforçante utilisée depuis les années 1990 dans les pneumatiques. Cette charge a permis de réduire l'échauffement des pneumatiques lors du roulage. En revanche elle est plus difficilement dispersible que le noir de carbone comme l'indique la Figure I-5. La dispersibilité correspond à la fois à la réduction de la taille des granules (c'est à dire d'amas d'agglomérats) et à l'homogénéisation dans l'espace des fragments créés.

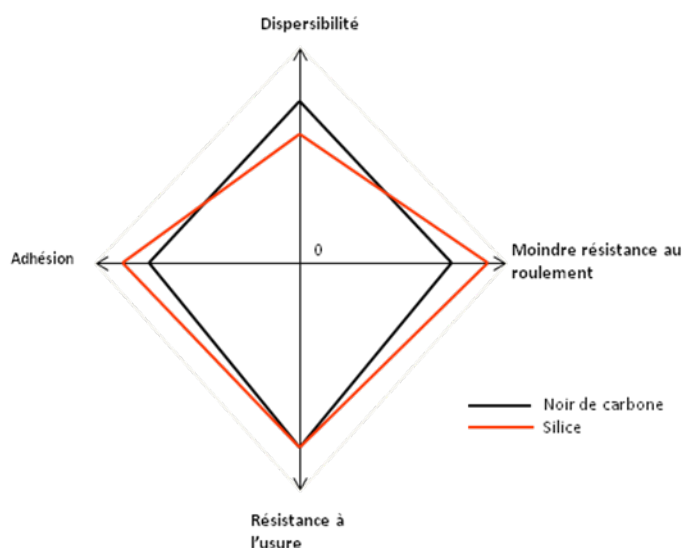


Figure I-5 : Qualités comparées de la Silice et du Noir de carbone

La silice précipitée permet donc une amélioration de l'adhésion et une réduction de la résistance au roulement tout en conservant la résistance à l'usure déjà acquise avec le noir de carbone. En revanche, il est à noter une moins bonne dispersibilité de la silice par rapport au noir de carbone. Une étude de la dispersibilité de la silice va donc être importante afin d'optimiser l'utilisation de cette charge.

### La silice

La silice, ou dioxyde de silicium, est dans sa forme pure incolore ou blanche. Les silices produites par Rhodia sont des silices amorphes précipitées de synthèse, obtenues essentiellement à partir du sable (voir I.2.1). Ces silices sont utilisées dans de nombreuses applications (Extrait de [www.rhodia.com](http://www.rhodia.com)) :

- Les pneumatiques (réduction de la résistance au roulement, amélioration de l'adhérence sur sol humide)
- L'alimentation humaine et animale (support pour des ingrédients actifs liquides)
- L'hygiène bucco-dentaire (amélioration de la blancheur, agent épaississant, contrôle du pouvoir abrasif, ...)
- Le renforcement des polymères (transparence)
- Applications industrielles (agent fluidifiant et antiagglomérant pour les poudres)

La silice précipitée est donc une charge minérale utilisée pour de nombreuses applications.

## **I.2.Elaboration de granules de silice**

### **I.2.1. Procédé de synthèse**

Les silices précipitées sont utilisées, comme nous avons pu le voir, en tant que renfort dans les caoutchoucs et les élastomères. Ce sont des produits amorphes obtenus par réaction chimique et précipitation (Figure I-6).

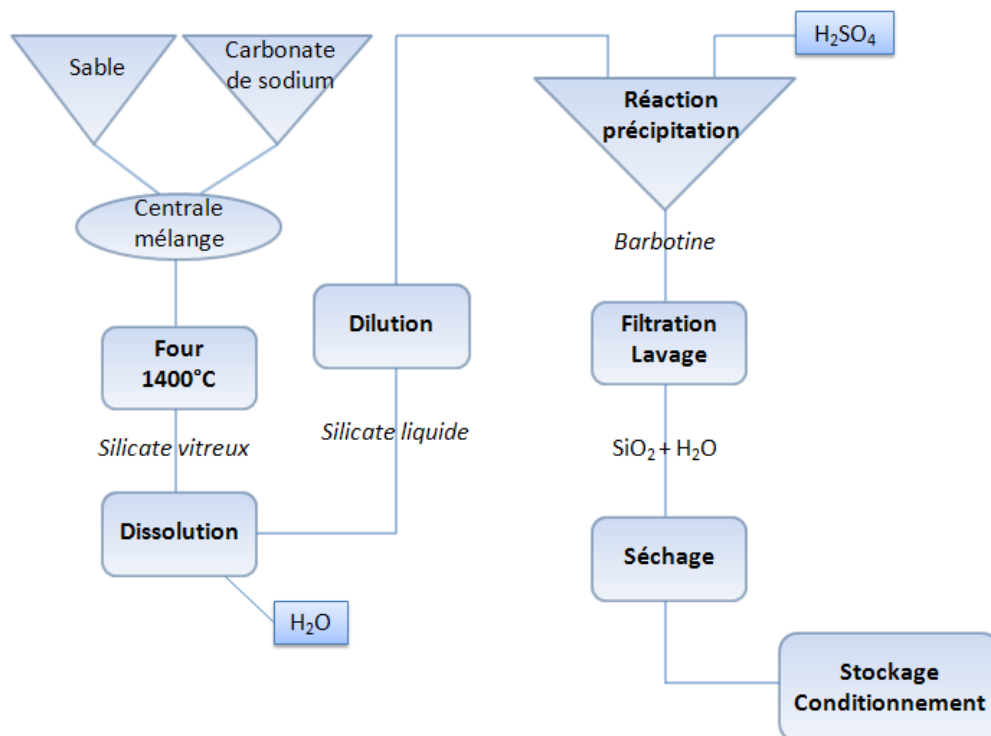


Figure I-6 : Procédé de synthèse de silices précipitées

Le procédé de synthèse débute par la préparation du silicate de sodium grâce à des fours à haute température (1400°C) à partir de sable très pur (sable de Fontainebleau composé à 99% de  $\text{SiO}_2$ ). Puis des étapes de dissolution, de dilution, de précipitation, de filtrage et de séchage vont donner leurs propriétés physico-chimiques et morphologiques aux granules. Parmi ces étapes, certaines sont plus critiques car elles vont directement jouer sur les propriétés du produit final. Les moments clés du processus de fabrication de la silice sont la précipitation, la filtration et le séchage.

L'étape de **précipitation** détermine la morphologie des particules qui est une caractéristique critique pour la plupart des propriétés d'application des silices.

La **filtration** permet de contrôler la pureté finale du produit par des lavages successifs mais également de supprimer une grande quantité d'eau.

Le **séchage** est réalisé par atomisation. Le principe est de produire des granules secs à partir du produit de la filtration. Pour cela, un gaz chaud est utilisé pour évaporer le solvant et l'éliminer (Bonazzi 1996). Plusieurs types de montages existent pour la circulation du gaz et du produit (co-courants, contre-courants).

Cette étape donne aux granules l'essentiel de leurs propriétés physico-chimiques, une certaine morphologie (forme, porosité), une certaine cohésion, un taux d'humidité (Walton & Mumford 1999; Hecht & King 2000). Le procédé d'atomisation est schématisé Figure I-7.

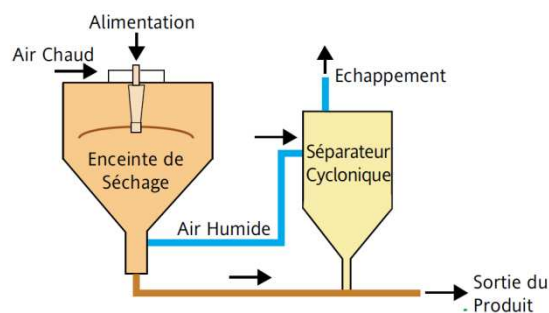


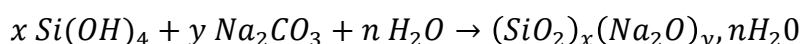
Figure I-7 : Schéma d'un atomiseur (spray dryer)

Enfin, les dernières étapes du procédé concernent le **stockage** et le **conditionnement**.

### I.2.2. Phénomènes physico-chimiques

Lors de chacune des étapes du procédé de synthèse, de nombreux phénomènes physico-chimiques entrent en jeu. Nous allons détailler les processus, et donner les conditions opératoires dans le cas de la silice de précipitation.

Les silices précipitées proviennent de la polymérisation en solution d'acide silicique  $\text{Si(OH)}_4$ . La voie la plus utilisée correspond à l'acidification de solutions aqueuses de silicate de sodium. Pour ce faire, le silicate est préparé à  $1400^\circ\text{C}$  à partir de sable très pur (sable de Fontainebleau). Ce silicate est fondu, coulé, refroidi puis concassé. Une solution concentrée en silicate est préparée à partir de sable et de carbonate de sodium selon la réaction



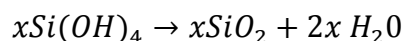
*I-1 : Equations de la réaction de synthèse du silicate vitreux à partir de sable*

L'acidification de cette solution à l'aide d'acide sulfurique permet la formation d'acide silicique (I-2).



*I-2 : Equations de la réaction de précipitation*

L'acide peut ensuite se polymériser avec une déshydratation partielle intermoléculaire pour donner la silice  $\text{SiO}_2$ .



*I-3 : Equations de la réaction de polymérisation*

Pendant cette étape de précipitation, les propriétés du produit peuvent être modifiées par des changements de la composition (nature et ratio de réactifs), du temps de réaction, de la température et de la concentration. Les caractéristiques importantes résultant du processus de précipitation incluent :

- les propriétés physiques comme la structure (absorption d'huile et compressibilité)
- les propriétés chimiques comme le pH, la densité en groupement silanols (les silanols sont des groupes hydroxyle qui permettent, en surface, de compléter la tétravalence du silicium).

La **filtration** va permettre d'éliminer l'eau présente dans la suspension après réaction. C'est également lors de cette étape que les sels formés lors de la précipitation sont éliminés par lavage et filtration.

Après filtration, un gel de silice est obtenu. Il est important de réduire sa viscosité afin que lors de l'atomisation, la suspension puisse circuler jusqu'à la buse et former des gouttes. D'un autre côté, le seuil d'écoulement ne doit pas non plus être trop faible car une fois dans la colonne d'atomisation, la goutte doit reprendre rapidement une structure de gel. Afin de pallier ces problèmes, un agent fluidifiant est ajouté à la suspension. Il s'agit de produits à caractère électrolytique tels que des aluminates, de la soude, de l'ammoniaque qui vont détruire le réseau à longue distance. En revanche, ils ne modifient pas la taille des agglomérats (de 5 à 50  $\mu\text{m}$ ) ni la taille finale des agrégats après dispersion dans l'élastomère. Cette taille finale est conditionnée par les conditions opératoires des étapes précédant la filtration. Enfin, une étape de délitage a lieu avant l'atomisation.

Afin d'obtenir une silice sous forme de granules, un **séchage** a lieu au moyen d'un atomiseur. Cette étape est déterminante car elle va conditionner les propriétés physico-chimiques, la morphologie (forme, porosité) et la cohésion du produit (Hecht & C. King 2000; Walton & Mumford 1999).

Le séchage par atomisation peut-être découpé en plusieurs phases :

- La **préparation de la barbotine** à atomiser qui doit se présenter sous la forme d'une solution homogène sans impureté.
- La **nébulisation**, correspond à la transformation de la suspension en brouillard. Cette étape est la plus critique du procédé. En effet, pour obtenir des gouttelettes de taille convenables il sera nécessaire d'avoir des gouttelettes suffisamment petites pour avoir un séchage facile mais pas trop petit pour obtenir des granules suffisamment grosses pour être facilement transportables et utilisables par la suite.
- Le **séchage** : une phase à taux de séchage constant assure une évaporation rapide de l'humidité de la surface des particules. Cette phase est suivie par une période où le taux d'humidité diminue et le séchage est contrôlé par la diffusion vers la surface des particules. Le cœur sèche plus rapidement que la périphérie.

Plusieurs paramètres ne doivent pas être négligés (Gianfrancesco 2008; Gianfrancesco 2009; Gianfrancesco 2009) :

La **température de l'air de séchage** doit être bien supérieure à la température de la suspension afin d'accélérer le transfert initial de l'eau de la goutte dans l'air. Dans le cas de la silice de précipitation, cette température est fixée entre 300 et 350°C.

La **durée** nécessaire pour le séchage (de la goutte au granule sec) doit être minimisée. Il est donc important d'avoir une quantité d'eau la plus faible possible dans les gouttelettes (c.à.d. une suspension suffisamment concentrée). De plus, pour la silice précipitée, le temps de séjour de la goutte dans la colonne de séchage doit être ajusté de manière à ce que sa température superficielle ne dépasse pas 90°C pour éviter d'atteindre la température d'ébullition de l'eau.

- **Séparation de la poudre et du gaz humide** au moyen de cyclones, filtres à toiles, épurateurs.



Les granules formés par ce procédé de séchage se présentent sous forme d'amas d'agglomérats, eux-mêmes composés d'un ensemble d'agrégats.

Les agrégats sont formés de particules primaires liées par des liaisons chimiques. La Figure I-8 donne un aperçu des différentes entités introduites précédemment ainsi que leurs tailles.

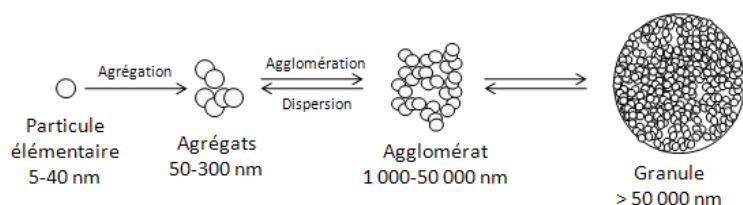


Figure I-8 : De la particule élémentaire à l'agglomérat.

Enfin, pour optimiser les paramètres pour le séchage par atomisation, Schuck (Schuck 2009) a mis au point un outil basé sur un séchage par désorption de l'eau et permettant d'évaluer ces paramètres. Le diagramme de la Figure I-9 présente ces différents paramètres.

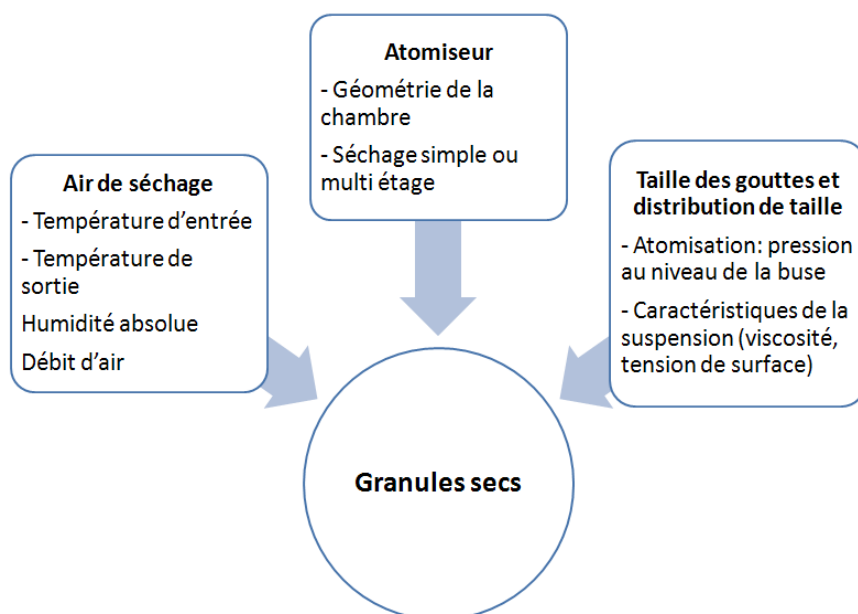


Figure I-9 : Paramètres d'atomisation pouvant avoir une influence sur les granules secs

### **I.2.3. Structure des agglomérats**

Les propriétés structurales des granules, la distribution de taille, la structure interne, ont un rôle primordial pour leurs applications finales. Ces différentes propriétés s'acquièrent lors des étapes de précipitation et de séchage (Barrera-Medrano 2007).

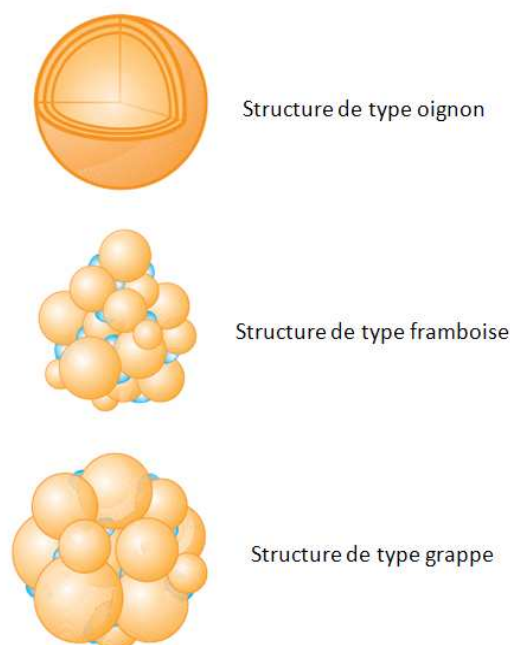
Au niveau structural, différents types d'agglomérats peuvent être observés (Jacob 2007):

Tout d'abord, l'**agglomérat de type « oignon »** possède une bonne stabilité mécanique mais il est délicat à dissoudre. Il est créé par contact entre un granule sec et des gouttes de liquide, de telle façon que des couches successives de liquide recouvrent l'agglomérat.

L'**agglomérat de type « framboise »** est difficilement dispersible. Il se forme par contact entre un gros granule humide et un ensemble de petites particules. De tels agglomérats possèdent une faible densité.

L'**agglomérat de type « grappe »** se différencie de l'agglomérat de type « framboise » par le fait qu'il est possible de différencier les granules initiales car une zone libre est présente entre chaque agglomérat primaire. Ce type d'agglomérat possède de meilleures propriétés physico-chimiques comme une haute densité. Parmi les agglomérats de type « grappe », deux classes peuvent être mises en évidence selon la porosité :

- ✓ Structure grappe compacte
- ✓ Structure grappe clairsemée



*Figure I-10 : Schéma de la texture des principaux agglomérats (Glatt 2005)*

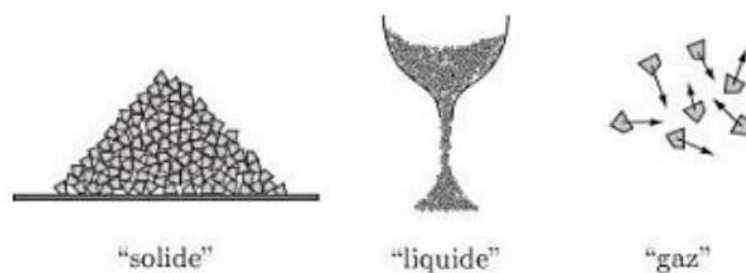
De plus amples recherches ont été effectuées par Handscomb (Handscomb 2009) sur la morphologie des granules issues d'un séchage par atomisation et en particulier sur la reformation d'une croûte à la périphérie des granules. En effet, la migration vers la surface des sels va provoquer la formation d'une zone plus dense en surface (Soulié 2007). Cette partie va jouer un rôle lors de la dispersion des granules.

### **I.3. Coulabilité des milieux granulaires**

#### **I.3.1. Qu'est ce qu'un milieu granulaire ?**

Les milieux granulaires sont connus depuis l'antiquité. La matière sous forme de grains est très présente autour de nous (sable, riz, farine ...). Ces milieux ont déjà fait l'objet de nombreuses études comme Coulomb dans ses travaux sur la stabilité des talus.

Les milieux granulaires présentent une variété exceptionnelle de comportements et de propriétés. En effet, ils possèdent, selon le mode de sollicitation, des caractéristiques de solides, de liquides ou de gaz. La Figure I-11 représente ces différents comportements.



*Figure I-11 : Les différents comportements des milieux granulaires*

Un milieu granulaire est un milieu formé d'un ensemble de particules en suspension dans un gaz ou un liquide. Les matériaux granulaires se retrouvent dans de nombreux secteurs industriels :

- Activité minière
- Le bâtiment et le génie civil
- Industrie chimique et pharmaceutique
- Agroalimentaire

Dans tous ces secteurs se posent des problèmes de stockage, de transport, d'écoulement, de mélange, de transformation (broyage). Ces milieux granulaires peuvent également se retrouver au niveau géophysique (dune, crassiers, avalanche...).

La compréhension et la maîtrise des facteurs qui gouvernent l'écoulement et la compaction des milieux granulaires est nécessaire dans de nombreuses applications de l'industrie

chimique. En effet, un bon contrôle du stockage de poudre en silos ainsi que du déchargement de ces derniers exige d'avoir des informations sur le comportement de la poudre lors de son écoulement. Dans ces procédés, le comportement du milieu est gouverné par la morphologie des particules, les forces et la friction inter-particulaires, la gravité et la friction entre la poudre et la paroi du récipient. Un milieu granulaire sec est un ensemble de particules, poudres ou grains dont les pores sont remplis d'un fluide gazeux. Les particules composant ce milieu sont toujours soumises à l'action de la gravité mais il existe aussi d'autres interactions telles que des forces inter-particulaires et de la cohésion.

Dans l'industrie, le problème de l'écoulement des poudres se pose classiquement lors du déstockage des matériaux. Deux types d'écoulement peuvent apparaître lors de la décharge des silos :

**L'écoulement en masse** : c'est l'écoulement généralement recherché. La poudre s'écoule uniformément.

**L'écoulement en noyau** : ce type d'écoulement pose plus de problèmes car seule la poudre située au centre du silo va s'écouler, ce qui engendre des zones mortes proches des parois où le temps de séjour des produits est très variable. Ceci est particulièrement problématique dans le domaine des poudres alimentaires. De plus, la formation de cheminée ou de voûte peut apparaître avec ce type d'écoulement.

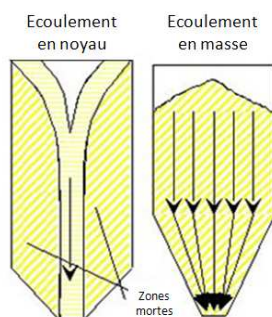


Figure I-12 : Types d'écoulement lors de la décharge de silos

### **I.3.2. Caractéristiques du milieu granulaire**

Plusieurs paramètres influencent grandement l'écoulement des milieux granulaires. En effet, la distribution granulométrique, la forme des particules, leur surface, leur masse volumique, leur porosité, la perméabilité de l'air dans la poudre, la présence de charges électrostatiques, l'humidité, l'effet de tassement et les forces de cohésion sont autant de paramètres qui vont avoir des influences contrastées et interdépendantes sur l'écoulement d'un milieu granulaire (Carr 1965).

### **I.3.3. La cohésion et les forces inter-particulaires**

#### **I.3.3.1. Les forces de Van der Waals**

Les forces de Van der Waals sont des forces attractives entre particules qui décroissent avec la distance selon une loi de puissance (Israelachvili 1991). Ces forces sont faibles, mais prédominantes pour les poudres très fines, lorsqu'elles sont comparées à la force gravitationnelle.

La force de Van der Waals entre deux particules de même diamètre  $d_p$  est proportionnelle à la taille des particules :

$$F_{Van\ der\ Waals} = \frac{A}{12a^2} \left( \frac{d_p}{2} \right) \quad (I-4)$$

Où  $A$  est la constante de Hamaker (ordre de grandeur :  $10^{-19}$  à  $10^{-20}$  J) (Hamaker 1937)  
à la distance entre les particules

Nous pouvons remarquer que la poudre va acquérir un comportement cohésif lorsque la force d'interaction entre ces particules va être plus importante que leur poids :

$$F_{Van\ der\ Waals} \gg \frac{4}{3} \pi \rho_p g \left( \frac{d_p}{2} \right)^3 \quad (I-5)$$

Ceci arrive typiquement pour des diamètres inférieurs à environ  $100\ \mu\text{m}$ .

#### **I.3.3.2. Les ponts liquides**

Lorsque les particules sont en présence d'une certaine quantité de liquide mobile, des interactions de type pont liquide ou force capillaire vont intervenir (Seville 2000; Soulié 2005). Ces forces sont plus soumises à un contrôle que les forces de Van der Waals car leur amplitude peut être ajustée en modifiant la quantité de liquide libre ainsi que les propriétés de ce liquide (tension de surface, viscosité...). Elles jouent également un rôle très important lors de la formation des agglomérats pendant l'étape de séchage.

La force capillaire provient de la somme de la force liée à la tension superficielle et de la force résultante de la pression hydrostatique du ménisque.

$$F_{cap} = 2\pi r_2 \gamma + \pi r_2^2 \Delta P \quad (I-6)$$

Où  $\gamma$  est la tension superficielle du liquide et  $\Delta P = p_{gaz} - p_{liquide}$  correspond à la différence de pression existant de part et d'autre de l'interface gaz-liquide.

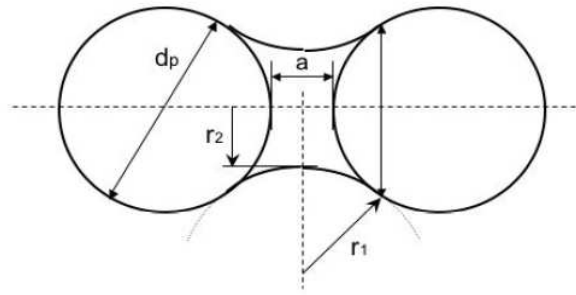


Figure I-13 : Ménisque liquide entre deux particules sphériques identiques (Seville 1997)

Dans le cas d'un liquide complètement mouillant, la valeur maximale de la force capillaire est observée pour des particules sphériques lisses, lorsque ces particules sont en contact direct.

$$F_{cap} = \pi \gamma d_p \quad (I-7)$$

Lorsque les bords des particules sont séparés par une distance  $a$ , la force d'adhésion du pont liquide est plus faible et est inversement proportionnelle à cette distance. Elle dépend de la quantité de liquide et de la rugosité.

#### 1.3.3.3. Les ponts solides

La formation de ponts solides est due à un transfert de la matière du volume ou de la surface des grains vers les points de contact si la température est proche de la température de fusion ou de transition vitreuse (frittage). Une seconde possibilité est un processus de fusion-recristallisation ou sublimation-recristallisation qui conduisent aussi à un transfert de matière. Enfin, la dernière possibilité est le fluage des matériaux si les contraintes aux points de contact dépassent le seuil plastique.

#### 1.3.3.4. Les forces électrostatiques

Les particules peuvent également accumuler des charges électriques conduisant à des interactions attractives ou répulsives (Feng & Hays 2003). Il s'agit d'interactions de type électrostatique. Ces interactions peuvent apparaître au niveau industriel en particulier lors de transport pneumatique où les particules sont susceptibles d'accumuler une forte charge triboélectrique.

### I.3.4. Mécanique des milieux granulaires

#### I.3.4.1. Le frottement solide, état des contraintes en un point

Afin d'étudier la mécanique des milieux granulaires, nous allons dans un premier temps nous intéresser au comportement d'un granule déposé sans vitesse à la surface d'un tas. Cette étude va permettre d'établir le point d'équilibre des forces s'exerçant sur cette particule. Elle va être soumise :

- à son poids  $\vec{P}$  dont la composante active  $\vec{P}_T$  tend à faire glisser la particule sur la surface
- au frottement des particules  $\vec{T}$  qui s'oppose à la force d'entraînement due à la composante du poids  $\vec{P}_T$
- à l'action réciproque (Troisième loi de Newton) du support  $\vec{N}$ , opposée à la composante  $\vec{P}_N$  du poids

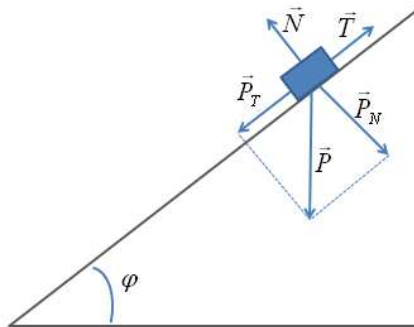


Figure I-14 : Condition d'équilibre d'une particule à la surface d'un empilement de particules

Il est alors possible d'écrire l'équilibre (principe fondamental de la statique) :

$$\vec{N} + \vec{P} + \vec{T} = \vec{0} \quad I-8$$

Soit en projetant par rapport à la normale à la pente :

$$N + P\cos(\varphi) = 0 \quad I-9$$

Et en projetant sur un axe parallèle à la pente, nous obtenons :

$$T + P\sin(\varphi) = 0 \quad I-10$$

Enfin, la loi de frottement de Coulomb permet de quantifier l'intensité des forces de frottement s'exerçant entre deux solides. Cette intensité est comprise entre 0 et  $\mu.N$  où  $\mu$  (nombre sans dimension souvent compris entre 0 et 1) désigne le coefficient de frottement statique entre la masse de solide et le support incliné.

Soit

$$0 < T < \mu.N \quad I-11$$

D'après I-7, I-8, I-9 et I-10,

$$\text{Si } \tan(\varphi) \leq \mu \quad \text{alors } T = -P.\sin(\varphi) \quad I-12$$

$$\text{Si } \tan(\varphi) > \mu, \quad \text{alors } T = -\mu.P.\cos(\varphi) \quad I-13$$

*La particule va alors glisser le long du talus.*

Les particules qui sont sorties de leur position d'équilibre vont alors rouler le long de la pente. Lorsqu'elles vont s'arrêter à nouveau, il est alors possible d'écrire :

$$\tan(\varphi_{eq}) = \mu_{eq} \quad I-14$$

Cette dernière équation I-12 permet de faire le lien entre l'angle de repos équivalent et le coefficient de frottement inter granulaire équivalent.

### I.3.4.2. Les cercles de Mohr

Lorsque nous réalisons des essais sous contrainte d'un matériau, nous le sollicitons jusqu'à la rupture. Dans le but de relier les différentes contraintes s'exerçant sur l'échantillon, la méthode du cercle de Mohr peut être employée.

Pour cela, considérons un plan de cisaillement au sein d'un lit de poudre. Nous avons alors une contrainte normale ( $\sigma_N$ ) et une contrainte de cisaillement ( $\tau$ ) qui s'exercent sur ce plan. Ces contraintes sont fonction de l'inclinaison du plan donnée par l'angle  $\alpha$  comme nous pouvons le voir sur la Figure I-15.



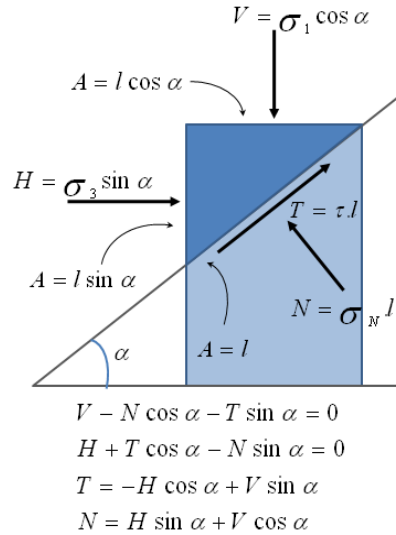


Figure I-15 : Contraintes exercées sur un plan de cisaillement au sein d'un lit de poudre

Il est alors possible d'exprimer la contrainte normale ( $\sigma_N$ ) et la contrainte de cisaillement  $\tau$  en fonction de l'angle  $\alpha$ .

$$\tau = (\sigma_1 - \sigma_3) \cdot \frac{\sin(2\alpha)}{2} \quad I-15$$

$$\sigma_N = \frac{(\sigma_1 + \sigma_3)}{2} + (\sigma_1 - \sigma_3) \cdot \frac{\cos(2\alpha)}{2} \quad I-16$$

$\sigma_1$  et  $\sigma_3$  désignent les contraintes horizontale et verticale exercées dans le plan. Ces équations sont déduites des formules présentées sur la Figure I-15.

Une représentation facile de ces deux équations est possible au moyen d'un cercle appelé cercle de Mohr. Dans un repère (O,  $\sigma$ ,  $\tau$ ), ce cercle a son centre sur l'axe des abscisses et coupe cet axe en  $\sigma_1$  et  $\sigma_3$ .

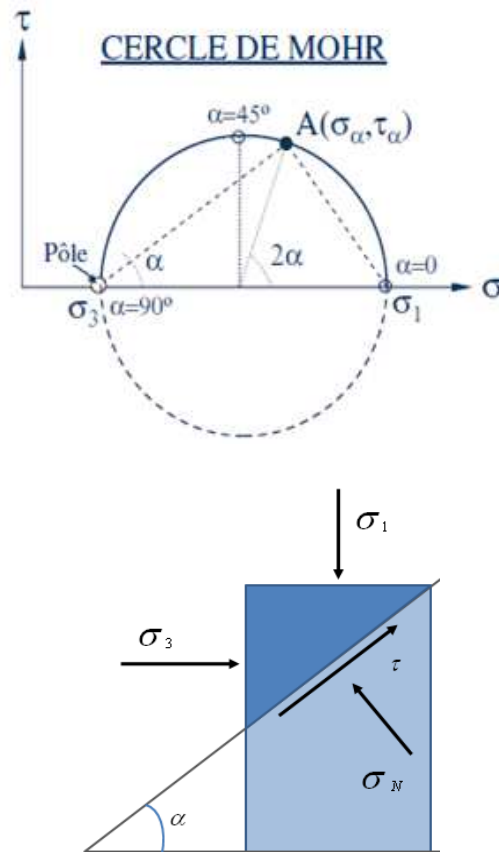


Figure I-16 : Cercle de Mohr

Les contraintes  $\sigma_\alpha$  et  $\tau_\alpha$  de n'importe quel point (point A par exemple) sur le cercle de Mohr correspondent aux contraintes normales et de cisaillement agissant sur un plan incliné d'un angle  $\alpha$  avec le plan principal.

#### 1.3.4.3. Critère de rupture de Mohr-Coulomb

La théorie de Mohr-Coulomb permet de décrire le comportement d'un matériau soumis à une contrainte normale ou de cisaillement.

Le critère de Mohr-Coulomb est basé sur :

✓ L'hypothèse que la résistance d'un matériau est fonction de la contrainte normale sur le plan de cisaillement et est indépendante de la contrainte  $\sigma_2$  (contrainte perpendiculaire aux contraintes  $\sigma_1$  et  $\sigma_3$ ).

✓ La rupture n'est pas due à  $\tau$  seul ou à  $\sigma_N$  seul mais elle correspond à une combinaison de  $\tau$  et  $\sigma$  selon (Nedderman 1992):

$$\tau = \sigma \cdot \tan \varphi + c \quad I-17$$

Avec  $c$  la cohésion et  $\varphi$  l'angle de frottement équivalent

La cohésion est fortement influencée par la présence d'eau. En effet, l'eau peut être à l'origine de la création de ponts liquides (I.3.3.2) et ainsi engendrer une cohésion entre les grains composant le lit de poudre.

✓ Enfin, pour déterminer la relation entre  $\tau$  et  $\sigma$ , des essais sont réalisés à différentes contraintes. Au moyen de ces différents points, une enveloppe de résistance peut être tracée (Figure I-17). Cette enveloppe définit la limite de coulabilité, courbe à la rupture  $\tau=f(\sigma)$ .

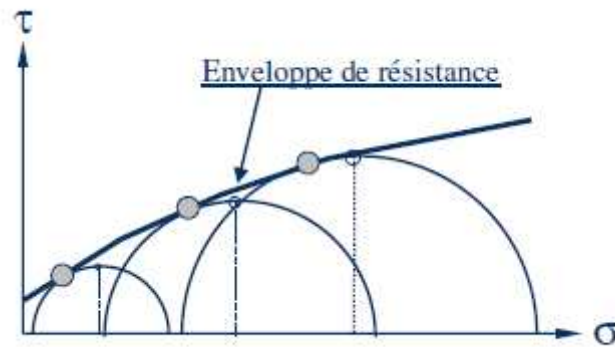


Figure I-17 : Lieu d'écoulement, enveloppe de résistance à partir des cercles de Mohr

Trois cas de positions relatives, entre le cercle de Mohr et la droite représentative du critère de Coulomb I-15, peuvent être mis en évidence (Figure I-18) :

- ✓ S'il n'y a pas de point d'intersection entre le cercle de Mohr et la droite du critère de Coulomb, il n'y aura de glissement sur aucun des plans passant par le point en question.
- ✓ Si la droite représentant le critère de Coulomb est tangente au cercle de Mohr (au point S), le point S représente un état de rupture, et un écoulement pourra être observé pour ces contraintes ( $\sigma_s, \tau_s$ ).
- ✓ Le critère de Coulomb coupe le cercle de Mohr. Il existerait donc des plans pour lesquels  $\tau > \sigma \cdot \tan \varphi + c$ , ce qui n'est pas possible car le cercle de Mohr ne peut pas traverser la ligne de Coulomb.

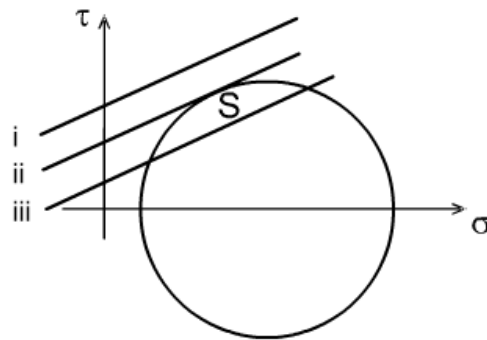


Figure I-18 : Positions relatives possibles du critère de Coulomb et du cercle de Mohr

#### 1.3.4.4. Problèmes liés à la détermination de l'angle de talus

##### 1.3.4.4.1. Dilatance

Reynolds a remarqué qu'un milieu granulaire ne pouvait se déformer qu'en se dilatant préalablement. Nous pouvons comprendre au moyen de la Figure I-19 qu'il est nécessaire d'incliner davantage le tas de poudre afin de faire sortir les granules des « trous » dans lesquels ils se trouvent piégés.

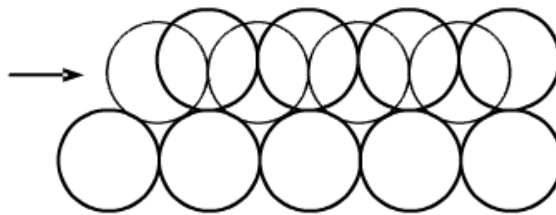


Figure I-19 : Dilatance d'un milieu granulaire (Extrait de <http://nte.mines-albi.fr>)

##### 1.3.4.4.2. Ségrégation

Un milieu granulaire présente souvent une granulométrie plutôt hétérogène. Lors de l'écoulement, avec une source quasi ponctuelle, les granules vont former un tas conique. Les particules les plus grosses vont avoir tendance à rouler sur le tas avant de se stabiliser à sa base. En revanche, les petits granules vont être piégés dans les interstices formés par les gros. Il apparaît donc au niveau du tas de poudre deux angles différents (Figure I-20).

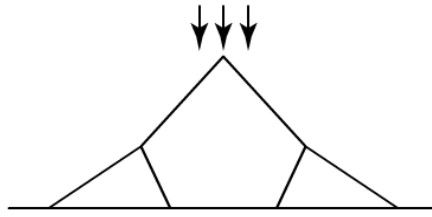


Figure I-20 : Effet de la ségrégation sur l'écoulement d'un milieu granulaire (Extrait de <http://nte.mines-albi.fr>)

Il existe donc une forte influence de la granulométrie sur l'angle de talus.

### **I.3.5. Techniques de caractérisation des milieux granulaires**

#### **I.3.5.1. Mesures angulaires (mesures d'angle de repos)**

Des méthodes empiriques ont été employées par Carr afin de déterminer les propriétés d'écoulement des milieux granulaires (Carr 1965). Ces méthodes sont basées sur une mesure d'angle. En effet, lors du versement d'une poudre à travers un entonnoir, cette dernière va former un tas qui va pouvoir être caractérisé par son angle ( $\phi$ ) à la base. Celui-ci va différer selon la poudre envisagée.

De nombreuses méthodes ont été mises au point afin de déterminer la valeur de cet angle de repos (Figure I-21) :

- Écoulement à travers un entonnoir
- Écoulement à travers un orifice de taille variable présent à la base d'un récipient
- Mélangeur à tambour rotatif
- Inclinaison du plan sur lequel se trouve la poudre

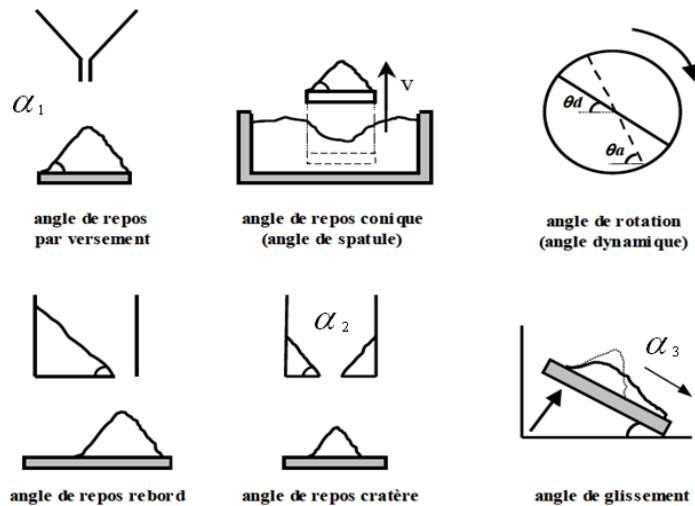


Figure I-21 : Méthodes de mesure de l'angle de repos (Condotta 2005)

Lubert (Lubert 2000) a mis en évidence que chacune des méthodes ne donnait pas exactement la même valeur d'angle de repos. En effet, dans le cas de l'écoulement à travers une ouverture située à la base d'un récipient, le tas formé présentera un angle caractéristique plus important que celui obtenu après un test d'écoulement au travers d'un entonnoir. Le troisième test, au moyen d'un tambour rotatif donne un angle dynamique qui sera plus faible que les autres. Il est alors possible de classer certains de ces tests suivant les valeurs d'angle données pour une même poudre. Nous avons  $\alpha_3 < \alpha_1 < \alpha_2$ .

Une mesure d'écoulement de poudre peut également être effectuée au moyen d'un cylindre dont la base présente un orifice de diamètre variable. La recherche du diamètre minimum pour lequel la poudre s'écoule va permettre d'obtenir des renseignements sur la coulabilité de la poudre. De plus, des études sur le régime et le débit d'écoulement peuvent être réalisées. Gioia (Gioia 2004) a mis au point un tel système. Il s'agit du test Flodex. Lors de ce test, une attention particulière est apportée au chargement du cylindre par l'opérateur car cette étape influence grandement les résultats. Enfin, dans le cas de poudres non-cohésives, l'action de la gravité est beaucoup plus importante que les forces inter-particulaires. Beverloo (Beverloo 1961) a étudié l'écoulement de plusieurs poudres en fonction de différents diamètres d'ouverture au moyen de ce test. Cela lui a permis de constater, pour des particules sphériques, que le débit massique de décharge est une fonction du diamètre d'ouverture et suit l'expression :

$$M = a' \rho g^{1/2} (D_0 - 1.5d_p)^{5/2}$$

Où  $\dot{M}$  le débit massique,  $D_0$  est le diamètre d'ouverture,  $d_p$  le diamètre des particules et  $a$  une constante

Cette méthode est relativement simple à mettre en œuvre. Elle fournit des résultats quantitatifs permettant une comparaison des poudres entre elles, et une estimation de la cohésion de la poudre en écrivant que la contrainte due au poids de la colonne de grains est égale à la cohésion. Ce qui nous amène à écrire :

$$r_{\text{trou}} \geq \frac{2 \cdot P_f}{\rho \cdot g}$$

I-19

Avec  $r_{\text{trou}}$  le rayon en centimètre du plus petit trou et  $P_f$  la pression correspondant à la friction interne (dynes/cm<sup>2</sup>).

#### 1.3.5.2. Tests de compression

Dans l'industrie, les poudres sont la plupart du temps stockées dans des silos. Lors du chargement d'un silo, les granules situés au fond du silo vont subir une contrainte compressive due aux granules situés au-dessus. La poudre présente dans la zone inférieure va, se réarranger, se déformer. Les tests de compression vont permettre de modéliser ces phénomènes.

##### 1.3.5.2.1. Compression uniaxiale et cisaillement

Le principe de fonctionnement du test de compression uniaxiale consiste à soumettre à une contrainte ( $\sigma_1$ ) un lit de poudre placé au sein d'une matrice (de forme cylindrique ou carrée). Un réarrangement de la poudre a alors lieu. Après démoulage, la contrainte de rupture est alors mesurée en appliquant une charge croissante ( $f_c$ ) jusqu'à la rupture du comprimé.

Plusieurs dispositifs existent et sont représentés sur la Figure I-22.

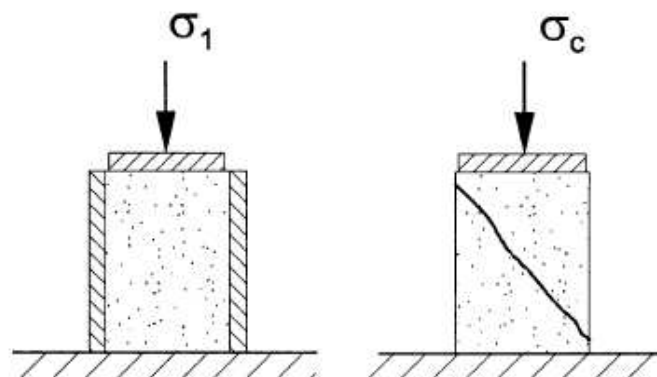


Figure I-22 : Dispositifs de compression uniaxiale

Lors de ces tests, l'écoulement stationnaire n'est pas atteint durant la consolidation. Il est à noter que la densité du milieu est légèrement inférieure par rapport à celle obtenue au moyen de la cellule de Jenike qui sera vue par la suite (Schwedes 1996; Schwedes 2002; Schwedes 1999).

Ce type de test est particulièrement utilisé dans l'industrie pharmaceutique.

### 1.3.5.2.2. Compression biaxiale

L'appareil de compression biaxiale permet d'appliquer des contraintes dans le plan Oxy selon deux axes perpendiculaires. Le troisième axe Oz est bloqué par des couvercles immobiles. Lors des tests, la poudre est, dans un premier temps, consolidée en appliquant des contraintes selon les axes x et y. Par la suite, ces contraintes sont supprimées et une contrainte normale uniaxiale est appliquée jusqu'à la rupture.

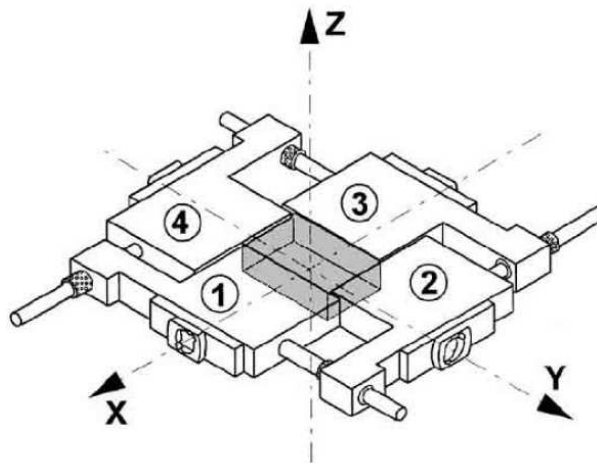


Figure I-23 : Dispositif de compression biaxiale

### 1.3.5.2.3. Compression triaxiale

Le dernier mode de compression possible est la compression triaxiale (Schwedes 1999; Wang 2008). Le dispositif de compression triaxiale standard (Figure I-24 b) permet de soumettre l'échantillon à une contrainte différente selon les 3 axes (Ox, Oy, et Oz). Le second dispositif (Figure I-24 a), qui est celui généralement utilisé, est intermédiaire entre un dispositif de compression uniaxiale et triaxiale. L'échantillon, préalablement placé dans une membrane, est ensuite placé au sein d'une cellule cylindrique (à double paroi) qui contient un liquide pressurisé. La contrainte horizontale ( $\sigma_2$  et  $\sigma_3$ ) est contrôlée par la pression du liquide. Les contraintes  $\sigma_2$  et  $\sigma_3$  sont alors égales. La contrainte verticale  $\sigma_1$  est appliquée par le biais d'un piston.



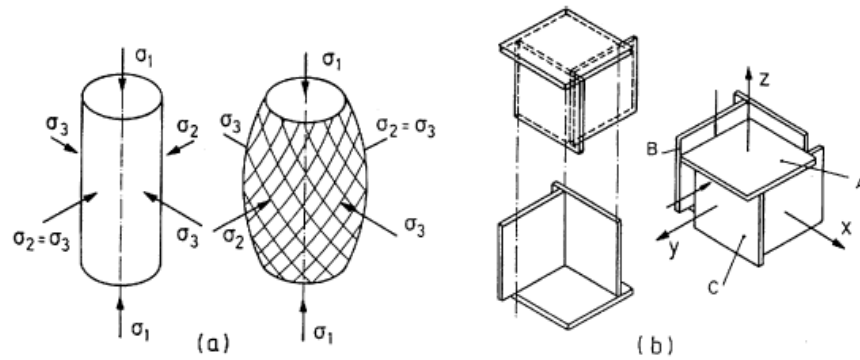


Figure I-24 : Dispositifs de compression triaxiale (a : vrai; b : standard)

### 1.3.5.3. Tests de cisaillement

#### 1.3.5.3.1. Cellule de cisaillement de Jenike

La cellule de cisaillement de Jenike (1964) consiste en une embase cylindrique A sur laquelle est déposé un anneau cylindrique B, de même rayon que celui de l'embase (Figure I-25). La base et l'anneau sont remplis avec l'échantillon pulvérulent. Un couvercle C mobile est placé par-dessus. La première étape du test consiste à pré-consolider l'échantillon avec une contrainte normale  $\sigma_C$  (1989). La charge normale est ensuite réduite et une force horizontale S est appliquée jusqu'à la rupture. Il est nécessaire de renouveler la poudre pour faire un nouvel essai. Ce dernier point est l'un des inconvénients de cette technique. Le second inconvénient est le faible déplacement possible de l'anneau, (de l'ordre de 6 mm) qui ne permet pas tout le temps de consolider suffisamment le milieu granulaire pour une mesure de rupture de la résistance de la poudre.

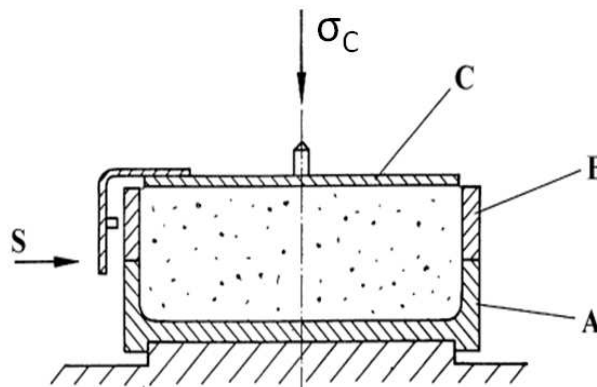


Figure I-25 : Cellule de cisaillement de Jenike (A : base ; B : anneau ; C : couvercle)

### 1.3.5.3.2. Cellule annulaire de cisaillement de Schulze

La cellule annulaire de cisaillement de Schulze est constituée d'une base et d'un couvercle de forme annulaire (Figure I-26). Le couvercle et la base sont, dans leurs parties en contact avec la poudre, munies de dents afin d'assurer un cisaillement au cœur du lit de poudre. Lors du test, la base est entraînée par un moteur et on mesure la force qu'exerce le milieu granulaire (qui se dilate) sur le couvercle équipé de capteurs de force. Lors de la rotation (à vitesse faible et constante) de la base, les capteurs de force enregistrent donc la force nécessaire pour empêcher le couvercle de suivre le mouvement.

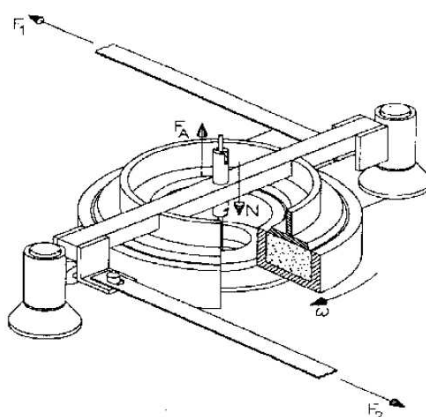


Figure I-26 : Cellule de cisaillement annulaire de Schulze

Ce dispositif de mesure de la force de cisaillement présente un gros avantage par rapport à celui de Jenike : la poudre peut-être cisailée plusieurs fois sans changer d'échantillon. De plus, une quantification de l'expansion du milieu granulaire peut être réalisée grâce aux capteurs de déplacement vertical placés sur le couvercle de la cellule.

Freeman (Cooke 2006; Freeman 2007) a mis au point un rhéomètre à poudre (FT4 Powder Rheometer, Freeman Technology) qui permet de réaliser aussi des tests de cisaillement. Le montage est intermédiaire entre la cellule de cisaillement de Jenike et la cellule de cisaillement annulaire de Schulze. Cet appareil permet de s'affranchir des effets de l'opérateur sur la mesure. Ce point sera plus amplement développé par la suite (Cf. Chap II.2.1.5).

## **I.4. Fragmentation des poudres**

Les étapes de transport constituent une phase très contraignante pour les granules composant le milieu. En effet, de nombreuses contraintes vont s'exercer sur le milieu granulaire global et par conséquent sur chaque grain individuellement. Pendant le transport, différents types de sollicitation peuvent-être envisagés, à savoir des chocs entre grains, des

chocs entre les grains et la paroi du récipient, la compression des grains... Ces sollicitations vont provoquer la détérioration, la fragmentation des grains. Les variations de taille alors engendrées vont générer des modifications de comportement du milieu granulaire, tel que sa coulabilité. De plus, dans le cas où des fragments de faible taille seraient créés, une formation de poussière dans les halls de fabrication, ainsi que des difficultés de dosage seraient à envisager.

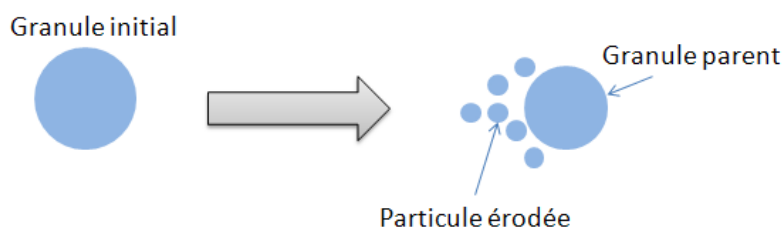
Dans cette partie, nous nous pencherons premièrement sur les mécanismes de fragmentation qui ont déjà été introduits dans la littérature. Puis, un état des lieux des différents tests déjà utilisés afin de reproduire la fragmentation des poudres sera réalisé. Enfin, nous aborderons le cas particulier du noir de carbone et de la silice.

### **I.4.1. Mécanismes de fragmentation**

Lors d'un procédé, les particules vont être sollicitées mécaniquement provoquant leur fragmentation. Différents procédés de fragmentation ont été envisagés dans la littérature. En effet, des mécanismes de dispersion par érosion, rupture et désintégration ont pu être observés. Une description des mécanismes de dispersion d'une charge va être proposée.

#### **I.4.1.1. Mécanisme de dispersion par érosion**

Le mécanisme de dispersion par érosion correspond au détachement de particules de faible taille de la surface du granule (Figure I-27). Ce mécanisme a été observé à plusieurs reprises et notamment dans le cas de silice dans du Poly-DiMéthyl-Siloxane (PDMS) par Bohin (Bohin 1996) et par Rwei dans le cas de noir de carbone (Rwei 1990; Rwei 1991).



*Figure I-27 : Illustration du mécanisme d'érosion*

Ce mécanisme peut être caractérisé, selon Bohin, en comparant les distributions granulométriques avant et après sollicitation. En effet dans le cas d'une fragmentation par érosion, des fragments de taille proche de la taille du granule initial sont encore présents après sollicitation, si on admet que l'érosion se limite à la surface, comme le montre la Figure I-28 dans le cas d'un test de cisaillement de silice dans du Poly DiMéthyl Siloxane (PDMS). *Les fragments sont de taille très petite par rapport à celle du granule parent.*

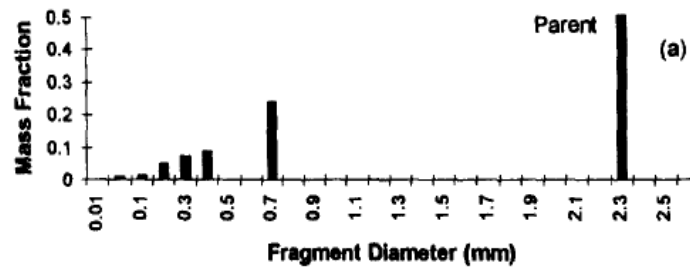


Figure I-28 : Distribution granulométrique après cisaillement d'agglomérats de silice dans du PDMS (Bohin 1996)

#### 1.4.1.2. Mécanisme de dispersion par rupture

Le second mécanisme envisagé est un mécanisme de dispersion par rupture. Il correspond à une fragmentation brutale en quelques gros fragments du granule parent (Figure I-29).

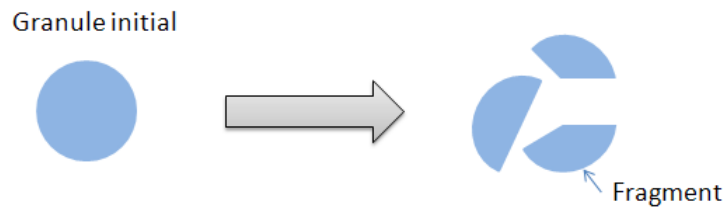


Figure I-29 : Illustration du mécanisme de rupture

De la même manière que pour l'érosion, Bohin distingue ce mécanisme par l'absence, après sollicitation, de granule *de la taille initiale*. Remarquons que la rupture doit être généralisée à tous les grains, sinon il resterait des granules parents dans la distribution. Par ailleurs, on observe l'apparition de fragments de taille variable, certains de taille assez proche de celle des granules parents (Figure I-30).

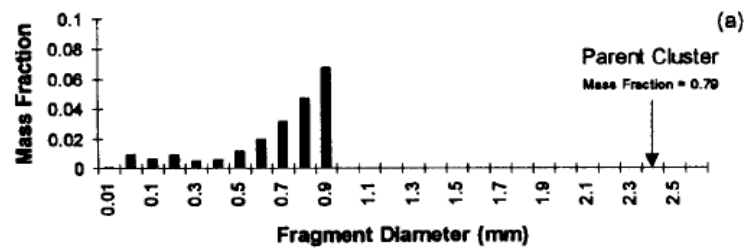


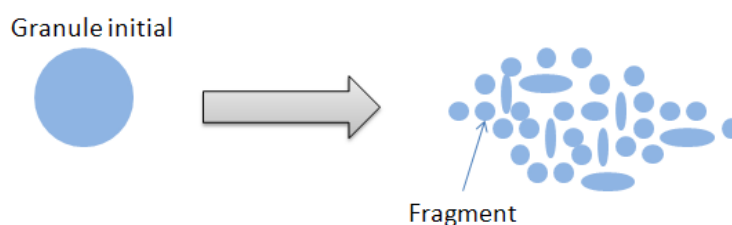
Figure I-30 : Distribution granulométrique après cisaillement d'agglomérats de silice dans du PDMS (Bohin 1996)

### *1.4.1.3. Autres mécanismes de dispersion*

D'autres mécanismes ont été décrits dans la littérature. Ils peuvent être vus soit comme des mécanismes à part entière, soit comme le résultat d'une combinaison entre les mécanismes d'érosion et de rupture introduits précédemment.

#### *1.4.1.3.1. Mécanisme de dispersion par désintégration*

Le mécanisme de dispersion par désintégration a été observé par Roux (Roux 2008) dans le cas particulier de la dispersion de microperles de silices précipitées Z1115MP pour des tailles comprises entre 20 et 100  $\mu\text{m}$  dans du Styrène Butadiène Rubber SBR. Il correspond à une fragmentation brutale en un grand nombre de petits fragments (Figure I-31).



*Figure I-31 : Illustration du mécanisme de désintégration*

#### *1.4.1.3.2. Dispersion par décohésion de la matrice*

Astruc (Astruc 2001) a observé, pour certaines matrices élastomères, qu'au-delà d'une certaine contrainte de cisaillement, un phénomène de décohésion de la matrice élastomère de la surface des granules apparaissait (noir de carbone, silice). Cet événement peut être à l'origine de la rupture du granule (cas de noir de carbone de faible cohésion).

#### *1.4.1.3.3. Dispersion par délitement*

Un mécanisme de dispersion par délitement a été mis en évidence dans le cas de granules infiltrés. Roux (Roux 2008) a observé ce mode de dispersion dans le cas d'une silice Z1115MP fortement infiltrée par du SBR. À partir d'une certaine contrainte critique, le granule se déforme et une ouverture se produit sur l'enveloppe externe engendrant la libération du contenu du granule et ainsi la dispersion de ce dernier. Ce mode de dispersion permettrait, selon Roux, d'appuyer l'hypothèse de la présence d'une croûte externe à la surface des granules de silice. Cette croûte jouerait le rôle de rempart, qu'il serait nécessaire de surmonter avant la dispersion du granule.

Les mécanismes de fragmentation par érosion, par rupture et plus récemment par désintégration sont les principaux processus observables lors de la sollicitation mécanique de granules. Ceux-ci ont tendance à se produire simultanément. De plus leur occurrence dépend grandement des conditions opératoires. En effet, l'étude menée par Palaniandy (Palaniandy 2008) sur du sable a permis de montrer que pour de faibles contraintes, l'érosion était prédominante, en revanche, pour des contraintes plus élevées, la rupture était majoritairement observée.

### **I.4.2. Méthodes de sollicitation**

Une grande variété de méthodes ont été mises en place afin de mesurer les caractéristiques de fragmentation de granules. Un état de l'art sur ces tests va être fait en se plongeant sur les divers protocoles de sollicitation mis en place dans l'air et dans les milieux aqueux et élastomère.

#### **I.4.2.1. Dans l'air**

L'étude dans l'air va permettre de reproduire à une échelle inférieure les phénomènes de sollicitation pouvant apparaître lors d'un procédé industriel (compression, transport pneumatique). Pour cela, différents modes d'application de la contrainte peuvent être envisagés. Dans un premier lieu, la contrainte peut être appliquée à un unique granule afin d'étudier le comportement individuel d'un des grains composant le milieu. Puis une étude statistique peut être faite grâce à des tests réalisés sur des lits de poudre. Les différents systèmes de sollicitation vont être introduits suivant le mode d'application de la contrainte (impact, compression) et le type d'échantillon (le grain ou le milieu granulaire).

##### **I.4.2.1.1. Système de compression lente**

Plusieurs méthodes de compression uniaxiale ont été employées afin de tester le comportement mécanique d'un granule unique (Kenny & Piret 1961). Parmi ces systèmes, nous pouvons citer un montage assez perfectionné utilisé par Verspui (Verspui 1996) qui permet de travailler sur des particules de faible taille grâce à un dispositif couplé de compression et d'observation microscopique. Un nano indenteur peut également être employé dans le but de compresser des granules de faible taille (Boudimbou 2011). Enfin, nous pouvons noter le système d'Unland (Unland & Szczelina 2004) qui permet de travailler sur des échantillons dont la taille est proche du mètre.

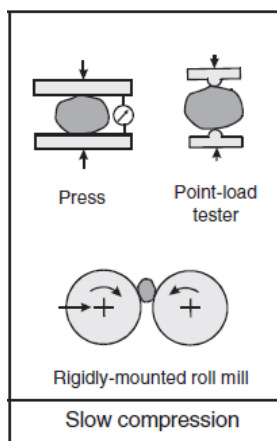


Figure I-32 : Application de la contrainte de sollicitation par compression lente (Tavares 2007)

Ces tests ont pour avantage de permettre l'obtention des courbes de contrainte en fonction de la déformation mais également des courbes de force. Ils permettent aussi de remonter à l'énergie de rupture de la particule et à l'énergie totale absorbée par le granule durant la sollicitation. Un facteur critique  $K_c$ , caractéristique de l'intensité de la contrainte, a été mis en place par Mullier (Mullier 1991) afin de décrire la fragmentation.

Lors d'un test par compression, il est nécessaire, afin d'observer la fragmentation, que la force appliquée maximale soit supérieure à la force de cohésion du granule. Goder (Goder 2002) a montré l'influence des phénomènes de fatigue du granule par un test de compression. Pour cela il applique, de manière répétée, des forces de compression inférieures à la force de cohésion, jusqu'à la rupture.

#### 1.4.2.1.2. Fragmentation par impact

Les systèmes de fragmentation par impact sont assez nombreux. Nous allons, afin de les présenter, les dissocier en deux groupes selon le nombre de points d'impact.

Nous avons d'une part les tests avec un seul point de sollicitation, il s'agit de tests de chute par gravité, ou de projection sur une paroi.

D'autre part, des tests comportent deux points de sollicitation, comme les systèmes de pendule ou de compression. Nous allons maintenant présenter les principaux systèmes pour ces deux types de sollicitation.

##### Un point de sollicitation du granule

Dans le premier cas, nous allons introduire les principaux dispositifs permettant de réaliser une sollicitation en un seul point du granule. Parmi ces dispositifs, nous pouvons distinguer les tests à faible vitesse d'impact et les tests avec une vitesse d'impact plus élevée.

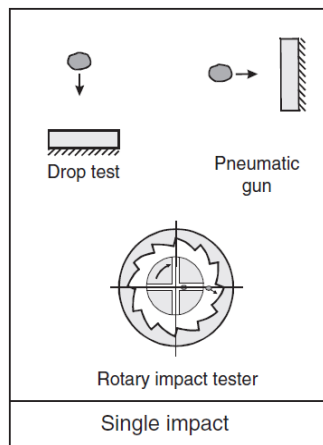


Figure I-33 : Application de la contrainte de sollicitation par impact (Tavares 2007)

Un premier groupe de tests correspond donc à ceux réalisés avec une faible vitesse d'impact. Ce sont les plus simples envisagés. Ils consistent en un système de libération d'un granule placé à la verticale d'une plaque métallique placée horizontalement (cible) contre laquelle la particule va entrer en collision suite à une chute par gravité.

Lors de ce test, les particules acquièrent une certaine énergie. En négligeant l'énergie dissipée par viscosité dans l'air (qui peut être importante pour les fines particules), et en supposant que la particule est lâchée sans vitesse initiale, cette énergie vaut :

$$E = m_p g h_0 \quad I-20$$

Avec  $m_p$  la masse de la particule,  $h_0$  la distance entre le point de libération du granule et la zone d'impact et  $g$  l'accélération due à la gravité.

Ce test présente toutefois certaines limitations. D'une part, par la hauteur de chute qui ne peut pas être infinie et par conséquent limite l'énergie d'impact de la particule. En effet, une énergie spécifique d'environ 200 J/kg peut être générée au moyen de ce système (pour une hauteur de chute de 20 m). D'autre part, Tavares (Tavares & R. P. King 1998) a montré une influence de la taille des particules, ce qui réduit encore le champ d'action de ce test à des particules relativement grosses ou à des particules présentant une faible cohésion interne.

Le second groupe de tests d'impact correspond à ceux réalisés au moyen d'un système d'accélération des particules. Cela leur permet d'acquérir une énergie d'impact plus importante. Deux grands types de systèmes d'accélération peuvent-être envisagés. Le premier, le plus employé, est l'utilisation d'un canon à air comprimé (Salman 2004; Antonyuk 2006). Dans ce cas l'énergie de la particule lors de l'impact est donnée par :

$$E = \frac{1}{2} m_p v_0^2 \quad I-21$$



Avec  $v_0$  la vitesse de la particule lors de l'impact.

Ce type de montage permet d'atteindre des énergies spécifiques d'impact d'environ 1800 J/kg. Une évolution a été apportée à ce montage par Vervoorn (Vervoorn & B. Scarlett 1990). Ils ont placé un capteur de force dans la cible permettant alors une mesure directe de la force d'impact.

Le second moyen d'accélération correspond à un système rotationnel. Ce système utilise la force centrifuge afin de fournir une haute énergie d'impact à la particule. La vitesse d'impact est alors donnée par la relation :

$$v_0 = \sqrt{2\pi D_r n} \quad I-22$$

Avec  $v_0$ , la vitesse de la particule,  $D_r$  le diamètre externe du rotor et  $n$  la fréquence de rotation. Avec ce système, des énergies spécifiques d'environ 10000 J/kg peuvent alors être atteintes.

### Deux points de sollicitation du granule

Il est également envisageable de solliciter le granule en deux points opposés. Ceci se rapproche des procédés présentés précédemment au moyen d'une compression lente (Cf. I.4.2.1.1). Nous allons introduire, dans cette partie, deux dispositifs de sollicitation (Figure I-34). Le premier consiste à laisser chuter un poids, sur une particule. Le second utilise un système de pendule dans le but de fragmenter la particule.

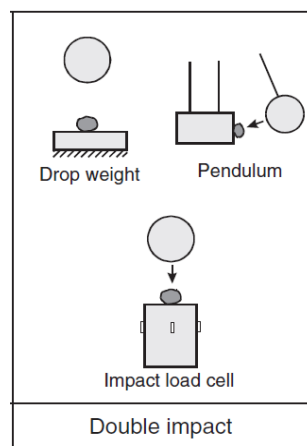


Figure I-34 : Application de la contrainte de sollicitation par impact (Tavares 2007)

✓ Chute d'un poids :

Le dispositif de sollicitation, utilisant la chute d'une masse mobile, est très proche du test de chute par gravité. Il consiste à laisser chuter un poids, d'une hauteur connue, sur une particule déposée sur une plateforme horizontale. L'énergie peut alors être calculée par :

$$E = m_{poids}gh_0 \quad I-23$$

Avec  $m_{mobile}$  la masse du mobile,  $h_0$  la distance entre le point de libération du granule et la zone d'impact et  $g$  l'accélération due à la gravité.

La sollicitation par chute d'un mobile, contrairement au système de chute par gravité, permet d'avoir à disposition une gamme d'énergies lors de l'impact beaucoup plus large. En effet, il suffit de changer la masse du mobile pour augmenter l'énergie d'impact.

Il est possible de récupérer de ces essais une relation entre l'énergie et la réduction de la taille (R. P. King & F. Bourgeois 1993).

De multiples améliorations ont été apportées au montage. Bourgeois (F. S. Bourgeois & Banini 2002) a disposé un système pneumatique pour le maintien initial du mobile, des systèmes aimantés ont également été utilisés (Franchich 1998). Des retouches ont aussi été amenées au niveau de l'échantillon. En effet, lors de la chute du poids, le granule va se fragmenter une première fois. Le mobile va continuer à chuter provoquant une fragmentation secondaire des éléments. Afin d'éviter d'avoir une confusion entre les fragmentations primaire et secondaire ou bien supérieures, un système d'arrêt de la masse juste après la fragmentation primaire a été installé.

Le montage peut aussi être équipé d'un guide pour la chute du mobile. Dans ce cas, l'énergie acquise par le mobile lors de l'impact est légèrement plus faible à celle qui serait obtenue dans le cas d'une chute libre du mobile. Il est dans ce cas préférable d'utiliser la formule I.24 pour l'énergie :

$$E = \frac{1}{2}m_{poids}v_0^2 \quad I-24$$

Avec  $v_0$ , la vitesse au moment de l'impact.

Enfin, une étude a été menée par Tavares (Tavares 1997) sur la géométrie du mobile et de la cible. Il a donc testé, pour une énergie fixée, des impacts avec des mobiles et des cibles de géométrie sphériques ou plans. Dans le cas où le mobile et la cible sont sphériques, la zone de fragmentation est fortement réduite, ce qui limite les fragmentations secondaires. Si les deux ont une géométrie plane, la zone de fragmentation est beaucoup plus étendue ce qui permet d'avoir un grand nombre de fragments issus de la fragmentation principale encore présents entre le mobile et la cible. Ces différentes géométries semblent complémentaires car elles permettent de s'intéresser de manière aisée à plusieurs niveaux de fragmentation.

Le gros inconvénient de ce test provient du fait que la mesure d'énergie n'est pas directe.

✓ Pendule

Le pendule est une bonne alternative au système que nous venons de présenter. Il permet d'utiliser différentes énergies d'impact de manière sécurisée et facile à mettre en œuvre.

Les montages envisagés sont nombreux. Toutefois nous pouvons nous intéresser plus particulièrement à celui de Bond (Bond 1939; Bond 1946) car il est utilisé comme standard pour la résistance à la fragmentation de roche.

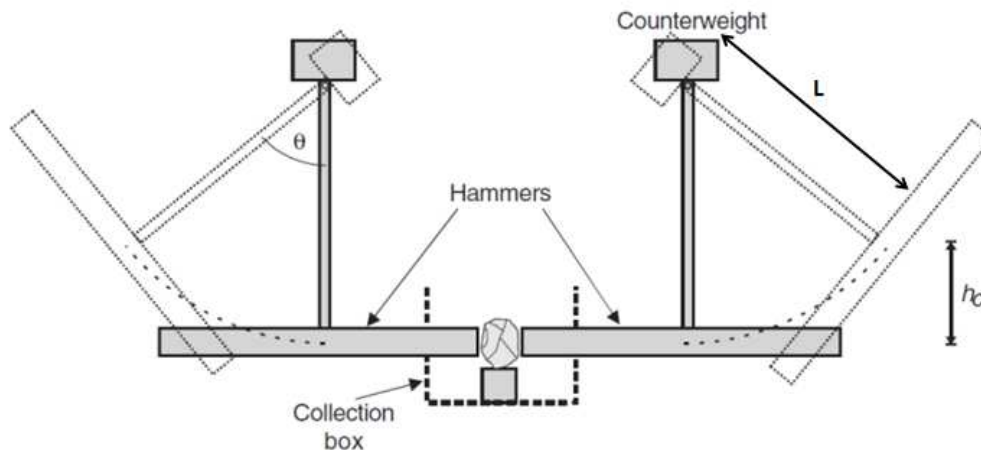


Figure I-35 : Schéma du pendule standardisé de Bond

Le système comprend deux pendules qui s'entrechoquent au niveau de l'échantillon. Lors d'un test, le bras du pendule est initialement décalé d'un angle  $\theta$  de la position verticale. Ce qui correspond à une hauteur  $h_0$  du marteau. Le test démarre lorsque les marteaux sont lâchés, ils acquièrent alors une énergie  $E_i$  en retournant à sa position d'équilibre. Cette énergie est celle fournie à la particule pour la fragmenter.

$$E_i = m_{pendule}gL(1 - \cos\theta) \quad I-25$$

Avec  $m_{pendule}$  la masse de chaque pendule,  $L$  la distance entre l'axe de rotation et le centre de gravité du marteau.

Au niveau du porte-échantillon, la particule est déposée sur un petit support lui-même placé au sein d'une boîte qui va permettre de récupérer les fragments de la particule après le test.

Ce test peut être amélioré en remplaçant le contrepoids par un système composé d'un pendule fixe sur lequel est collé l'échantillon. Ce pendule fixe est équipé de capteurs qui permettent d'enregistrer son déplacement lors du choc (Figure I-36).

Il est alors possible, d'évaluer l'énergie perdue lors de l'impact et par conséquent l'énergie absorbée par la particule.

$$E_C = E_i - E_{R1} - E_{R2} \quad I-26$$

Avec  $E_{R1}$  l'énergie résiduelle lors de l'impact et  $E_{R2}$ , l'énergie transmise au contre-piston.

Il est possible d'écrire :

$$E_{R2} = m_2gh \quad I-27$$

$$E_{R1} = \frac{1}{2}m_1v_1^2 \quad I-28$$

L'avantage principal de ce montage est qu'il permet de remonter à l'énergie qui est réellement absorbée par la particule grâce à une évaluation de l'énergie résiduelle du marteau.

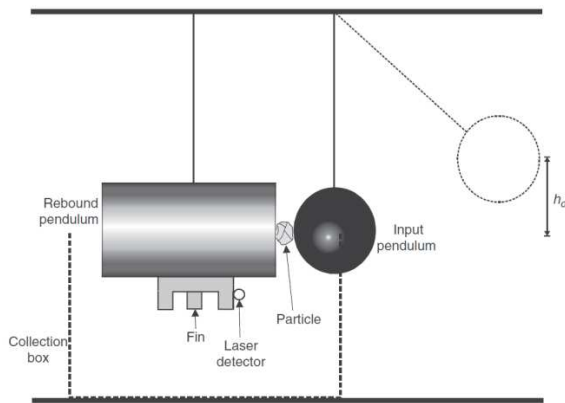


Figure I-36 : Schéma du montage avec un contre-pendule dirigé par ordinateur

Dans son état de l'art sur la fragmentation grâce à un dispositif de fragmentation de type pendule, Sahoo (Sahoo 2006) a notamment cité les travaux de Fahernwald (Fahernwald 1938) qui a observé sur des échantillons de roches une augmentation de fines particules avec la vitesse d'impact. Mais également ceux de Yashim (Yashim 1981; Yashim 1982) qui a de son côté observé, sur des échantillons de formes sphériques et irrégulières, une relation entre la distribution en taille du produit et l'énergie d'impact.

#### 1.4.2.1.3. Cellule de cisaillement

L'étude du cisaillement d'un lit de poudre n'est pas sans intérêt pour le milieu industriel. En effet ces tests permettent de reproduire les phénomènes qui peuvent, par exemple, avoir lieu lors du déchargement d'un silo où des frottements peuvent apparaître entre les couches formant le lit de poudre. Le test consiste à appliquer une contrainte normale, qui va permettre une compression du lit de poudre. Puis de réaliser une rotation du couvercle. Ceci va provoquer un phénomène de cisaillement au sein du lit de poudre.

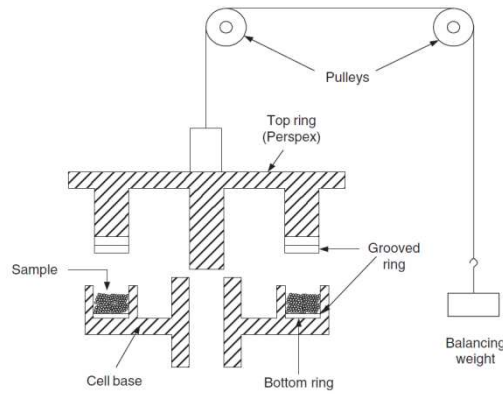


Figure I-37 : Dispositif de cisaillement d'un lit de poudre (Bridgwater 2007)

Ce type de montage a permis d'observer l'attrition des granules composant le lit de poudre cisailé. Bridgwater (Bridgwater 2007) a mis en place une relation linéaire entre la quantité de fragments créés et la contrainte de cisaillement.

$$W_T = K \gamma^{m'}$$

Avec  $W_T$  la quantité de particules de diamètre inférieur à  $d_T$  créées lors du cisaillement,  $\gamma$  la contrainte de cisaillement,  $K$  un coefficient caractéristique de l'attrition du matériau et  $m'$  traduit l'influence de la contrainte de cisaillement sur l'attrition.

En réalité, ce type d'équation a été introduit pour la première fois par Gwyn (Gwyn 1969) pour décrire les phénomènes d'attrition qui se produisaient dans des lits fluidisés. Toutefois, ce type d'équation est aussi valable pour des études de cisaillement.

Les mesures de cisaillement peuvent permettre de retirer certaines informations sur le comportement d'un lit de poudre. Freeman a élaboré un système permettant l'étude du cisaillement d'un lit de poudre. Les courbes obtenues au moyen de ce montage permettent de remonter à certains paramètres tels que la coulabilité et la cohésion au sein de la poudre (Freeman 2007).

## 1.4.2.1.4. Lit fluidisé (Mörl 2007)

Lors de la phase d'écoulement, un lit fluidisé est créé. Celui-ci est constitué d'une phase solide composée de petits grains et d'une phase fluide en écoulement (air ou liquide). Dans ce fluide, les grains vont s'entrechoquer de nombreuses fois, provoquant ainsi leur fragmentation.

Afin de reproduire cette phase, une colonne de fluidisation peut être utilisée. Un lit de particules est placé dans un courant ascendant de fluide. Il y a alors compétition entre le poids qui va tendre à faire retomber les particules et d'autre part la traînée exercée par le fluide qui

va les entraîner. Dans le cas où la trainée devient supérieure ou égale au poids, les particules sont entraînées par le fluide et un lit fluidisé est alors créé.

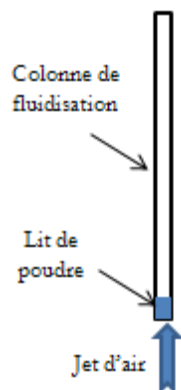


Figure I-38 : Dispositif de lit fluidisé

Ce système peut être employé pour différents objectifs et notamment pour la séparation de produits en milieu sec. C'est le cas de Mak (Mak 2000) qui a travaillé sur l'optimisation de la vitesse du flux d'air afin de séparer des particules de charbon. Ce dispositif peut également être envisagé pour générer des collisions entre les granules composant le lit de poudre. C'est plus dans ce cas que ce dispositif va nous intéresser. En effet, lors de la fluidisation, des chocs entre les granules et la paroi de la colonne ou bien entre granules vont être engendrés provoquant ainsi leur possible fragmentation. Ce dispositif peut être adapté à des milieux aqueux. Mesnier utilise ce type de dispositif pour observer la fragmentation de comprimés (Mesnier 2011).

Il est intéressant de noter l'influence du montage sur la fragmentation des particules et en particulier sur la buse d'arrivée du gaz. Stein (Stein 1998) s'est intéressé à l'attrition de particules de verre poreuses placées au sein d'un flux d'air. Il a pu noter l'influence du nombre d'orifices d'arrivée d'air en bas de colonne. En effet, dans le cas d'un seul orifice, il a remarqué que la vitesse d'attrition était exponentiellement dépendante de la vitesse du gaz. En revanche, dans le cas d'un fond de colonne présentant plusieurs orifices, l'attrition était proportionnelle à la vitesse du gaz. Il est également important de noter l'influence de la géométrie des embouts d'arrivée de gaz mais aussi l'influence de la nature du gaz (Cruz 2010). De son côté, Mullier (Mullier 1991) a observé que l'attrition des particules était prépondérante à proximité de la buse d'arrivée du flux d'air. Il a également pu montrer que la vitesse d'attrition pendant la fluidisation était inversement proportionnelle à un facteur critique  $K_c$  caractéristique de la contrainte (même facteur critique qu'en compression). Enfin, les propriétés de la poudre, telles que sa cohésion, sont à prendre en compte car des

perturbations du milieu fluidisé peuvent apparaître. Pour cela, il est possible de modifier la vitesse de flux d'air, le temps de fluidisation.

D'autres montages existent pour étudier la fragmentation. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer celui d'Utsumi (Utsumi 2001; Utsumi 2002) qui utilise un volumétre à tassement (« tap-tap »).

## 1.4.2.2. Dispersion dans un milieu liquide

### 1.4.2.2.1. L'agitation

La dispersion des poudres est un procédé mis en œuvre quotidiennement. En effet, dans l'alimentaire, de nombreux produits se trouvent sous forme de poudres. Celles-ci devront, lors de leur consommation, être dispersées dans un milieu aqueux.

Il est tout d'abord possible de jouer sur la structure des agglomérats afin d'améliorer leur aptitude à la dispersion (Palzer 2009). Une seconde possibilité est de fournir une énergie d'agitation afin de créer un régime turbulent au sein de la suspension. Des travaux ont été réalisés, dans ce but, sur la dispersion de poudre de cacao (Vu 2003) ou de talc (Goalard 2005) en faisant varier la vitesse d'agitation de la suspension.

Goalard a obtenu les courbes présentées sur la Figure I-39.

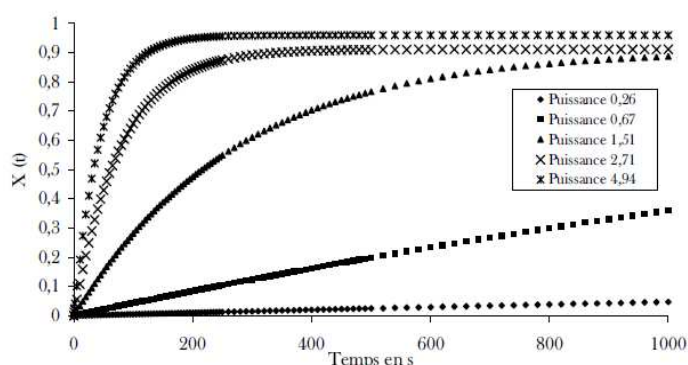


Figure I-39 : Influence de l'énergie d'agitation sur la dispersion d'une poudre de talc

Ces courbes lui ont permis d'observer l'influence de l'énergie d'agitation sur la dispersion du talc. Goalard a également établi une loi de cinétique de dispersion du type :

$$X(t) = A'(1 - \exp(-k't)) \quad I-29$$

Avec  $X(t)$  un paramètre représentant l'état de dispersion d'une poudre,  $A'$  et  $k'$  des constantes.

Ces résultats permettent de remarquer qu'une agitation minimale doit être atteinte afin d'obtenir un régime turbulent nécessaire à la bonne dispersion de la poudre.

Dans le cas de poudres plus cohésives, le régime turbulent mis en place par l'agitation peut ne pas être suffisant pour permettre la réduction de taille des granules composant la poudre. Dans ce cas, l'utilisation d'une sonotrode peut être envisagée.

### *1.4.2.2.2. Les ultrasons*

#### **Application des ultrasons (Gazanhes & Jessel 1970)**

Le domaine d'application des ultrasons est très vaste. Il y a, d'un côté, les applications qui mettent en jeu des énergies ultrasonores élevées (Guittonneau 2010) afin de profiter des phénomènes thermiques ou de cavitation pour modifier les propriétés physique ou chimique des milieux soumis à cette énergie. D'un autre côté, nous avons les applications qui font intervenir des énergies ultrasonores de faible puissance afin de réaliser des mesures, des contrôles ou bien de l'analyse (Barrie 2004; Gibson 2009). Enfin, le dernier domaine d'application correspond aux études océanographiques avec l'emploi des ultrasons comme sonars.

#### **Théorie sur les ultrasons (Laugier 2007; Gondrexon 2008)**

Afin de désagglomérer ou de disperser des particules en suspension dans un milieu liquide, les forces d'attraction (forces de Van der Waals, de capillarité...) entre particules individuelles doivent être dépassées. L'utilisation des ultrasons est une alternative intéressante aux homogénéiseurs haute pression, broyeurs et mélangeurs avec rotor et stator. L'origine des effets des ultrasons est la cavitation. En effet le phénomène de cavitation génère des forces de cisaillement élevées qui permettent de casser les agglomérats.

Lors de la sonification, une onde sonore est générée à l'intérieur de la suspension créant ainsi des alternances de cycles de haute pression (compression) et de basse pression (dépression). Au cours de ces cycles, des microbulles vont être générées, grossir (jusqu'à 100  $\mu\text{m}$  de diamètre), puis imploser (Figure I-40). Des conditions extrêmes sont atteintes au sein des microbulles : pression jusqu'à 1000 bars et températures pouvant atteindre 1000°C. L'implosion des microbulles crée une onde de chocs et des jets de liquide très violents (100 m/s) provoquant un fort cisaillement au sein de la suspension (Lu 2002). Klink (Klink 1971) a suggéré que la fragmentation par ultrasons se déroulait du fait de la collision entre les particules et le bout de la sonotrode. Il est actuellement admis que la fragmentation des agglomérats résulte de l'interaction avec les bulles de cavitation (M. Ciftcioglu 1986; Aoki 1987; Friedman 1972). Le dernier mécanisme de fragmentation envisageable correspond à la collision entre les particules de la suspension (Suslick 1989). Toutefois aucune preuve expérimentale n'existe pour ce processus de dispersion.



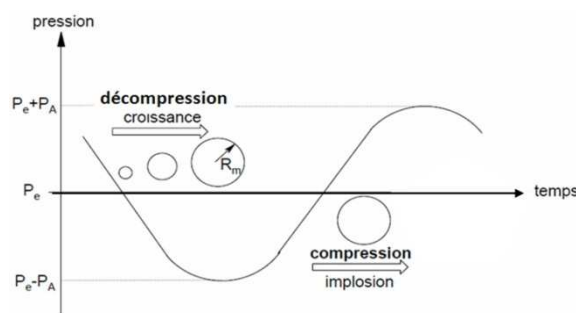


Figure I-40 : Phénomène de cavitation

L'efficacité des ultrasons dépend (Hielscher 2011):

- De la **puissance** des ultrasons: Il est possible de quantifier l'énergie ultrasonore transmise au milieu. La puissance peut être rapportée à la surface émettrice ( $W/m^2$ ), ou au volume irradié ( $W/m^3$ )
- De la **fréquence** des ultrasons: plus la fréquence est élevée, plus les microbulles sont petites et moins elles sont énergétiques.
- De l'**amplitude** de la vibration. Une augmentation de l'amplitude de la vibration est utile dans le cas de milieux visqueux (Nguyen 2011)
- De la **température** de la suspension. Une augmentation de la température provoque une diminution de la puissance ultrasonore (viscosité).
- De la composition du bain (**vitesse de propagation** ou **célérité**  $c$  ( $m.s^{-1}$ )).
- Du la **durée d'application des ultrasons**
- Du **volume** de la suspension : plus le volume est faible, plus la puissance par unité de volume sera importante.
- De la **concentration**

Chartier (Chartier 1991) a étudié l'influence des étapes d'optimisation des paramètres tels que la température, la puissance, le temps d'application sur l'efficacité de la désagglomération. Il a pu montrer qu'avec des conditions appropriées, et des temps très courts de traitements par ultrasons, il était possible d'obtenir des suspensions stables et bien dispersées.

## Efficacité du transfert de puissance des ultrasons vers l'échantillon (Raman & Abbas 2008) :

L'énergie fournie au système n'est jamais totalement transférée aux granules, des pertes ont lieu, notamment par échauffement du milieu. L'efficacité des ultrasons peut être étudiée afin de déterminer les conditions optimales pour la désagglomération des particules.

L'efficacité de transfert de l'énergie ultrasonore au phénomène de fragmentation des granules peut-être exprimée par la relation donnant la puissance totale  $P_{Tot}$  fournie au système:

$$P_{Cal} = P_b + P_{heat} + P_{losses} \quad I-30$$

$P_{cal}$  : puissance perdue sous forme de chaleur (calorimétrique) (W),

$P_{losses}$  : regroupe les puissances perdues au niveau de l'air ambiant, par sonoluminescence, par des ondes acoustiques (W),

$P_b$  : puissance fournie au granule pour la fragmentation (W).

La puissance calorimétrique peut être exprimée par :

$$P_{Cal} = m_L \cdot C_p \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right)_{t=0} \quad I-31$$

Avec  $C_p$  capacité calorifique de la suspension, proche de  $4,2 \text{ (kJ.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1})$  pour des suspensions aqueuses.

### **Mécanismes de fragmentation lors de la dispersion par ultrasons**

L'agitation par ultrasons est une méthode très efficace pour la désagglomération et la dispersion de poudre dans un milieu aqueux (Chartier 1991; Chu 2001; Jarvis 2005). Cette technique de dispersion a permis de distinguer plusieurs mécanismes de fragmentation. Ceux-ci dépendent des conditions opératoires. Baldyga (Baldyga 2009) a observé un phénomène de désintégration lors de la sollicitation d'agglomérats de nanoparticules de silice pour des contraintes de cisaillement très élevées. En revanche, Kusters (Kusters 1997; Kusters 1994) a pu mettre en évidence de l'érosion, pour des contraintes plus faibles. Cependant ces mécanismes sont impactés par les caractéristiques des particules comme le souligne Lu (Lu 2002).

Dans son étude, Thoma a mis au point une technique pour quantifier la résistance des agglomérats en utilisant une sonde ultrason préalablement calibrée (Thoma, 1991a; Thoma, 1991b; Thoma 1991c).

#### **1.4.2.3. Dispersion dans un milieu visqueux**

L'étude de la fragmentation dans des milieux visqueux permet de se rapprocher de l'objectif final qui est la meilleure dispersion possible des charges dans des élastomères. Dans ce but des dispositifs de cisaillement ont été montés pour étudier cette dispersion.

Les travaux entrepris par Boyle (Boyle 2005) sur des systèmes de type « cone & plate » ont permis d'étudier la fragmentation de fumée de silice dans du polydiméthylsiloxane (PDMS). Les équipes du CEMEF ont mis au point un protocole de cisaillement grâce à un système contrarotatif. Ce dispositif leur a permis d'étudier la dispersion de charges de noir de carbone et de silices précipitées dans des matrices élastomères (Astruc 2001; Collin 2004;

Roux 2008). Une méthodologie a été élaborée pour l'étude de la fragmentation et en particulier pour l'étude des différents mécanismes de fragmentation.

### **I.4.3. Cas du noir de carbone et de la silice**

Des études ont déjà été menées sur la fragmentation de charges telles que le noir de carbone ou la silice précipitée. Dans chacune des études, les essais ont été réalisés au moyen d'un système contrarotatif avec un fluide relativement visqueux (élastomère). Il a pu être observé par Collin (Collin 2004) des mécanismes de fragmentation par rupture et par érosion de particules de noir de carbone dans des milieux dilués. Les résultats obtenus ont suggéré que l'érosion était un phénomène local. Par contre, la rupture se produit quant à elle dans les zones présentant des défauts, soit une cohésion plus faible.

Un mécanisme de fragmentation par désintégration a été observé par Roux (Roux 2008) sur des granules de silice précipitée de type Zeosil 1115MP présentant un diamètre inférieur à 100  $\mu\text{m}$ . Plus récemment, Boudimbou (Boudimbou 2011) a pu confirmer, dans le cas de milieux plus concentrés, ces premiers résultats. En effet, il a observé un mécanisme de type désintégration pour une silice précipitée de type Zeosil 1115MP et un mécanisme de type rupture pour une silice de type Zeosil 1165MP ainsi que pour des noirs de carbone. En ce qui concerne le milieu de sollicitation, il a pu noter que la variation de concentration du milieu (au moyen d'ajouts de billes de verre) jouait sur la cinétique de fragmentation, tout en ne modifiant pas les mécanismes de fragmentation.

Il sera intéressant de voir par la suite si ces mécanismes peuvent être observés avec des systèmes plus simples et des milieux de sollicitation beaucoup moins contraignants telle que l'eau ou l'air.

Il est possible de retenir de cette étude bibliographique que de nombreux systèmes ont été élaborés afin de soumettre des granules de toutes tailles à une sollicitation mécanique. Ces systèmes semblent plutôt contraignants à mettre en œuvre du fait des milieux d'étude visqueux. De plus, ils ne paraissent que faiblement représentatifs d'un milieu granulaire car réalisés sur des milieux plutôt dilués.

Ces différents systèmes ont permis de distinguer différents mécanismes de fragmentation des granules comme l'érosion, la rupture ou la désintégration.

Il sera intéressant, par la suite, d'étudier la fragmentation de granules dans des milieux plus aisés à mettre en œuvre (air, eau). Il serait également intéressant de réaliser ces travaux sur

des milieux statistiquement représentatifs en se penchant sur des milieux granulaires et non plus sur un unique granule.

### **I.5. Les bilans de population**

#### **I.5.1. Introduction aux bilans de population**

Les bilans de population sont quotidiennement employés. Ils sont utilisés pour gérer des stocks au sein d'une entreprise ou bien lors des recensements démographiques. Ils servent donc à établir un état de la situation d'une population. La population analysée peut alors être classée suivant divers critères ce qui permettra de réaliser des bilans, des statistiques et de générer des modèles.

Dans le cadre de l'étude de la dispersion d'un ensemble de grains, des bilans de population peuvent être mis en place. La population peut alors être divisée en sous-ensemble, aussi appelés classes. Les classes ainsi créées représentent des propriétés physico-chimiques telles que la taille, la forme... L'évolution de la population dans chacune des classes est le cœur de l'étude.

Les populations dans chacune des classes vont évoluer au cours du temps, à cause de phénomènes externes (achat/vente de produits, agglomération/fragmentation de granules). Si nous prenons le cas de la fragmentation de granules, il est possible de diviser la distribution de taille en différentes classes. La proportion de granules dans chacune de ces classes va changer tout au long de la sollicitation. En effet, de nouveaux éléments peuvent intégrer la classe considérée tandis que d'autres peuvent en sortir. Différents phénomènes peuvent intervenir pour enrichir ou appauvrir une classe granulométrique donnée. Toutefois, nous ne considérerons pas dans cette étude les phénomènes de réagglomération.

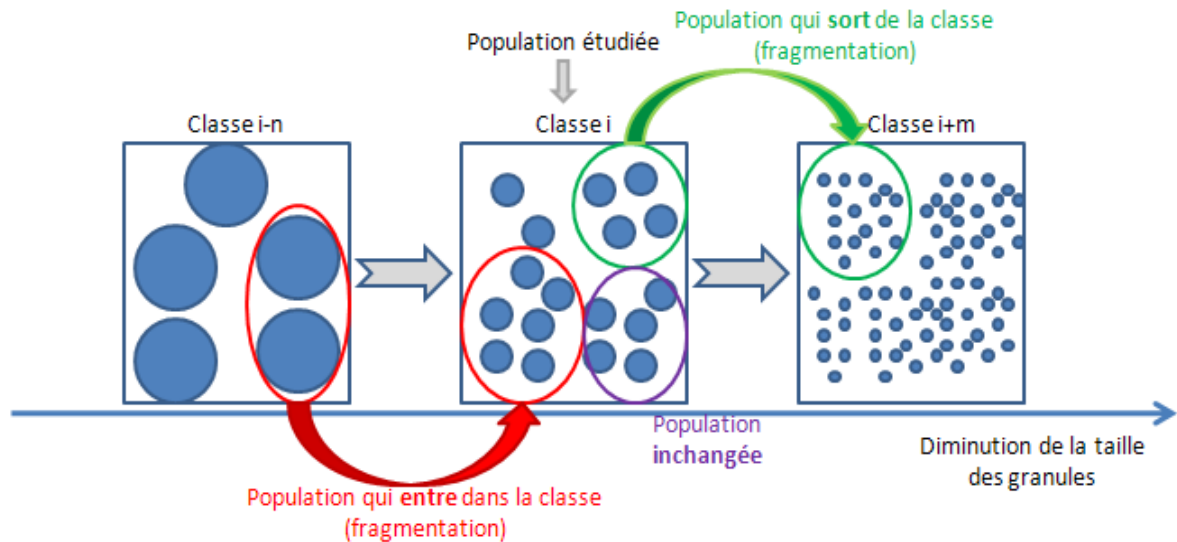


Figure I-41: Représentation schématisée d'un bilan de population

Nous pouvons constater en étudiant la population de la classe  $i$  que l'évolution de cette population dépend :

- ✓ du nombre de granules entrant dans la classe  $i$  en provenance des classes réservées aux grains de taille supérieure (classes  $i-n$ )
- ✓ du nombre de particules quittant la classe  $i$  en direction de classes inférieures (classes  $i+m$ )
- ✓ du nombre de particules restant dans la classe  $i$

Nous pouvons donc écrire une première équation :

$$\begin{aligned}
 [\text{Nombre de granules dans la classe } i]_{t+\Delta t} &= [\text{Nombre de granules dans la classe } i]_t \\
 &+ [\text{Nombre de granules en provenance des classe } i + m]_{\Delta t} \\
 &- [\text{Nombre de granules quittant la classe } i]_{\Delta t}
 \end{aligned}$$

### **I.5.2. Modélisation de la fragmentation**

Deux types d'approche peuvent être envisagés pour modéliser la fragmentation. La première s'intéresse à la distribution granulométrique après sollicitation. La seconde permet une caractérisation de la transformation granulométrique pendant la sollicitation.

#### **I.5.2.1. Caractérisation de la distribution après sollicitation**

La caractérisation des distributions après sollicitation passe par le traitement des résultats. Pour ce faire, un paramètre permet de préciser la fraction de la masse originale qui passe en

dessous d'une certaine taille après fragmentation. De nombreuses équations ont été proposées et sont regroupées dans le Tableau I-2.

Référence	Fonction
(Harris 1968; Bergstorm 1966; Gaudin 1962a; Gaudin 1962b) (Gaudin 1962a; Gaudin 1962b) => s=1	$P(X, Y) = 1 - \left(1 - \left(\frac{X}{Y}\right)^s\right)^r$
(Barnard 1985)	$P(X, Y) = 1 - \left(1 - \frac{X}{Y}\right)^a \cdot \left[\frac{1}{X/Y}\right]^b$
(Schuhmann 1940)	$P(X, Y) = \left(\frac{X}{Y}\right)^m$
(Rosin 1933)	$P(X, Y) = e^{-bX^n}$
(Broadbent 1956)	$P(X, Y) = \frac{\left(1 - e^{-(X/Y)^a}\right)}{(1 - e^{-1})}$
(Gilvarry 1961; Gilvarry 1961)	$P(X, Y) = e^{[-(X/c) - (X/d)^2 - (X/e)^3]}$
<p><i>P(X,Y) la fraction massique passant en dessous de la taille X après fragmentation de particules de taille Y</i></p> <p><i>s un paramètre de distribution pour les particules fines</i></p> <p><i>r un paramètre de distribution</i></p> <p><i>a, b, u des constantes</i></p> <p><i>m, n des modules de distribution</i></p> <p><i>c, d, e les densités de défauts d'arête, de surface et de volume</i></p>	

Tableau I-2 : Équations de distribution de taille exprimant le passant P

Les différentes équations introduites dans le tableau précédent font apparaître la nécessité d'une ou plusieurs variables afin de décrire la distribution. Harris (Harris 1968) a estimé, suite à son étude sur les distributions de taille, qu'il faut au moins trois variables. Toutefois, il a été rapporté que ce type d'équation n'était pas approprié pour toutes les méthodes de sollicitation (Sahoo 2006; Narayanan 1987).

#### *1.5.2.2. Caractérisation de la distribution pendant la sollicitation*

La caractérisation de la distribution granulométrique lors de la sollicitation va permettre d'étudier la granulométrie finale, et de s'intéresser aux différentes étapes intervenant lors du processus. Deux grandes voies de modélisation peuvent être envisagées à savoir les modèles cinétiques et les modèles matriciels.

##### *1.5.2.2.1. Modèle cinétique*

###### **Modèles pour les différents mécanismes de fragmentation**

Les mécanismes de fragmentations introduits au Chap I ont fait l'objet de multiples études pour tenter de les modéliser. Un état de l'art des équations trouvées pour chacun des mécanismes va être fait ici.

###### **Érosion**

Dans le cadre du mécanisme de fragmentation par érosion, plusieurs modèles ont été proposés à partir d'observations expérimentales.

###### *Modèle de Kao et Mason (1975)*

Kao et Mason (Kao & Mason 1975) ont étudié des systèmes d'agglomérats non cohésifs de 3 mm de diamètre, composés de sphères de PMMA (polyméthylméthacrylate) (100  $\mu\text{m}$ ) dans une matrice de type huile silicone ( $\eta=10$  Pa.s). Ils ont considéré que le taux de fragments détachés était proportionnel à la contrainte de cisaillement et proportionnel au volume de l'agglomérat. A partir de ces hypothèses ils ont établi la loi d'érosion suivante :

$$R_0^3 - R_t^3 = k_1 \gamma t \quad I-32$$

Avec  $R_t$  le rayon de l'agglomérat au temps  $t$ ,  $R_0$  le rayon à  $t=0$ ,  $k_1$  une constante et  $\gamma$  la contrainte.

###### *Modèle de Powell et Mason (1982)*

Powell et Mason (Powell et Mason 1982) ont étudié des agglomérats non cohésifs de 3 mm de diamètre, composés de sphères de PS (polystyrène) de 80  $\mu\text{m}$ . L'huile silicone utilisée comme matrice est la même ( $\eta=10$  Pa.s). Ils ont pris comme hypothèse que le taux de fragments détachés est proportionnel à la surface de l'agglomérat. Cette hypothèse est judicieuse car l'érosion va se propager à partir de la surface du granule. A partir de ces hypothèses ils ont établi la loi d'érosion suivante :

$$\frac{R_0 - R_t}{R_0} = k_2 \frac{a}{R_0} (1 + \lambda) \gamma t \quad I-33$$

Avec  $R_t$  le rayon de l'agglomérat au temps  $t$ ,  $R_0$  le rayon à  $t=0$ ,  $k_2$  une constante et  $\gamma$  la contrainte et  $a$  la taille des fragments détachés et  $\lambda$ .

Les résultats majeurs obtenus stipulent que la constante  $k_2$  ne dépend pas de la contrainte de cisaillement appliquée, et que lorsque le rapport  $a/R_0$  augmente,  $k_2$  augmente.

*Modèle de Rwei (1991)*

Rwei (Rwei 1991) ont étudié des agglomérats cohésifs de noir de carbone de 1 à 2 mm de diamètre. La matrice utilisée est une huile silicone ( $\eta=30$  à  $600$  Pa.s). Ils ont supposé que le taux de fragments était proportionnel à la surface de l'agglomérat. A partir de ces hypothèses ils ont établi la loi d'érosion suivante :

$$\frac{R_0 - R_t}{R_0} = 1 - e^{-k_3 \gamma t} \quad I-34$$

Avec  $R_t$  le rayon de l'agglomérat au temps  $t$ ,  $R_0$  le rayon à  $t=0$ ,  $k_3$  une constante et  $\gamma$  la contrainte.

Les résultats obtenus sont que la constante  $k_3$  ne dépend pas de la taille initiale des agglomérats. De plus  $k_3$  dépend de la contrainte de cisaillement appliquée ; plus  $k_3$  est grand et plus l'érosion sera rapide.

*Modèle de Bohin (1996)*

Bohin (Bohin 1996) a étudié des agglomérats cohésifs et poreux, de 1 à 2 mm de diamètre, composés de sphères de silice de  $80 \mu\text{m}$ . La matrice utilisée est une huile silicone ( $\eta=30$  à  $60$  Pa.s). Bohin a supposé que le taux d'érosion dépendait de la nature et de la structure de l'agglomérat (dépendant de la force de cohésion  $F_{coh}$ ) et de la force hydrodynamique  $F_{hydro}$  appliquée.

$$\frac{dR}{dt} = k_4 (\beta F_{hydro} - F_{coh}) \quad I-35$$

A partir de ces hypothèses ils ont établi la loi d'érosion suivante :

$$\frac{R_0 - R_t}{R_0} = \frac{(z^2 - 1) \left( 1 - e^{\frac{-2zK_4 F_{coh} t}{R_0}} \right)}{z \left[ (1+z) + (1-z) e^{\frac{-2zK_4 F_{coh} t}{R_0}} \right]} \quad \text{avec} \quad z = \sqrt{\frac{5\pi\eta\gamma\beta R_0^2}{2F_{coh}}} \quad I-36$$

Avec  $R_t$  le rayon de l'agglomérat au temps  $t$ ,  $R_0$  le rayon à  $t=0$ ,  $\gamma$  la contrainte,  $\beta$  la fraction de force agissant sur le fragment.

Ils ont noté que plus la taille initiale des agglomérats augmentait, plus  $k_4$  était grand mais également que  $k_4$  dépendait de la contrainte de cisaillement appliquée.

*Modèle de Scuratti (2002)*

Scuratti (Scuratti 2002) a étudié les mêmes produits que Bohin (Bohin 1996) mais avec des matrices de viscosité plus faible ( $\eta=10$  à  $30$  Pa.s). Afin de mettre au point une loi d'érosion, il est supposé que le taux d'érosion est proportionnel à l'excès de contrainte hydrodynamique par rapport à la force de cohésion et à la vitesse de rotation de l'écoulement soit :

$$-\frac{dR}{dt} \propto (F_{hydro} - F_{coh}) \quad I-37$$

A partir de ces hypothèses ils ont établi la loi d'érosion suivante :

$$\frac{R_0 - R_t}{R_0} = \frac{A \gamma t}{2 + A \gamma t} \quad \text{avec} \quad A = \pi k_4 R_0 \sin^2 \psi_0 \sigma_0 \left( \frac{5}{2} F_a - 1 \right) \quad I-38$$



Avec  $F_a$  le nombre de fragmentation et  $\psi_0$  angle du modèle de Bagster et Tomi (1974).

Ils ont pu conclure que plus la taille initiale des agglomérats augmentait, plus l'érosion était rapide. De plus ils ont remarqué qu'une contrainte de cisaillement élevée favorisait l'érosion.

### *Modèle de Collin (2004)*

Enfin Collin (Collin 2004) a étudié des agglomérats cohésifs de noir de carbone de 20 à 40  $\mu\text{m}$  de diamètre dans une matrice élastomère de viscosité comprise entre 10 000 et 30 000 Pa.s. Elle a supposé que le nombre d'agrégats détachés, à contrainte fixée, par unité de temps était constant. A partir de cette hypothèse la loi d'érosion suivante a été établie :

$$R_0^3 - R_t^3 = k_5 \gamma t \quad \text{avec } k_5 = \alpha(\tau - \tau_c^{\text{érosion}}) \quad I-39$$

Avec  $a$  une constante et  $\tau_c^{\text{érosion}}$ , la contrainte minimale nécessaire pour avoir érosion.

Il a tiré de cette étude que pour avoir de l'érosion, la contrainte appliquée devait être supérieure à une contrainte critique. De plus la constante  $k_5$  ne dépend pas de la taille initiale. Cette auteur a enfin noté que plus la contrainte de cisaillement appliquée était importante, plus  $k_5$  était grand.

### **Rupture**

Le mécanisme de dispersion par rupture correspond à la fragmentation des granules successivement en plusieurs gros fragments. Plusieurs modèles décrivent la rupture.

Le modèle de Rumpf (Rumpf 1962) permet de relier la contrainte de rupture des granules à leurs caractéristiques intrinsèques. Ce modèle s'applique pour différents types de liaison à partir du moment où les contacts sont considérés ponctuels. Rumpf a établi les hypothèses suivantes pour son modèle :

- ✓ la fragmentation est planaire
- ✓ l'intensité et la distribution spatiale des forces est la même ( $\bar{F}$  la force cohésive moyenne)
- ✓ les particules qui composent le granule sont sphériques et de même taille ( $d_{\text{part}}$ ) ; de plus elles sont uniformément réparties dans les granules. Les particules possèdent une coordinence ( $k$ ).

Dans le cas d'un granule de porosité  $\varepsilon$ , Rumpf a pu établir l'expression de la contrainte de fragmentation du granule en intégrant la projection des forces de liaison sur la surface de rupture.

$$\sigma_{\text{disp}} = \frac{(1-\varepsilon)}{\pi d_{\text{part}}^2} \cdot k \bar{F} \quad I-40$$

Cette expression fait intervenir uniquement la taille des particules et en aucune manière la taille du granule. De plus, dans le cas de ce modèle, les granules sont considérés comme homogènes. Or dans la pratique, ce qui est le cas des silices précipitées, une forte porosité est

présente, ce qui diminue la coordinnence. Cette équation semble donc surestimer la contrainte de dispersion.

### **Désintégration**

Un modèle est proposé par Weiler (Weiler 2010) pour le mécanisme de dispersion par désintégration. Il est parti du modèle de Rumpf qu'il a modifié afin d'exprimer la contrainte de dispersion. Pour cela, il a posé les hypothèses :

- ✓ l'application de la contrainte est réalisée sur l'intégralité de la surface du granule.
- ✓ la désintégration en particules primaires est totale et instantanée
- ✓ les particules qui composent le granule sont sphériques et de même taille ( $d_{part}$ )
- ✓ seules les forces cohésives dans le voisinage immédiat des particules sont considérées
- ✓ en accord avec le modèle de Rumpf, une équivalence entre la porosité surfacique et volumique est admise

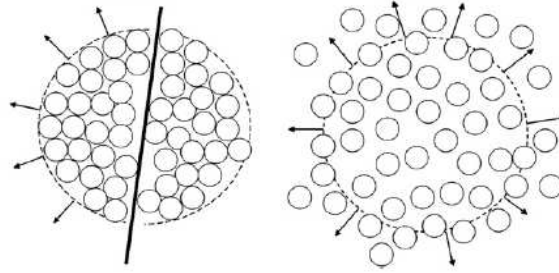


Figure I-42: Modèle planaire de Rumpf (à gauche) et modèle de dispersion totale de Weiler (à droite)

Dans son modèle, Weiler écrit la contrainte de dispersion comme la force nécessaire pour disperser totalement un agglomérat divisé par l'aire du granule.

$$\sigma_{disp} = \frac{F_{disp}}{A_{granule}} \quad I-41$$

La force nécessaire à une fragmentation totale  $F_{disp}$  est évaluée comme le produit de la force cohésive moyenne des particules  $\bar{F}$  et du nombre de particules primaires en contact au sein du granule ( $n_{cont}$ ).

$$\sigma_{disp} = \frac{n_{cont}}{\pi \cdot d_{gran}^2} \cdot \bar{F} \quad I-42$$

Afin d'évaluer le nombre de points de contact, le nombre de particules primaires est calculé au moyen du diamètre des particules primaires sphérique  $d_{pp}$  composant le granule et de la porosité ( $\epsilon$ ).

$$n_p = (1 - \varepsilon) \frac{d_{gran}^3}{d_{pp}^3} \quad I-43$$

Il est possible, en négligeant la couche externe de la particule qui est composée de particules primaires présentant moins de contact, d'exprimer le nombre de contacts au sein d'un granule par :

$$n_{cont} = n_p \frac{K_{coord}}{2} \quad I-44$$

Avec K la coordinence

Finalement, dans le cas de granule sphérique, l'écriture de la force de dispersion est :

$$\sigma_{disp} = \frac{(1-\varepsilon)}{2\pi} \frac{d_{gran}}{d_{pp}^2} \cdot K \bar{F} \quad I-45$$

La contrainte de dispersion, dans le cas de ce second modèle laisse apparaître la taille du granule. Il est à noter que, dans cette expression, la contrainte est une fonction croissante de la taille.

#### Modèle cinétique global

Le modèle cinétique permet d'écrire sous la forme d'équation les bilans de population introduits précédemment. En effet, la fonction de densité du nombre de particules,  $n(t, v)$  dépend de la durée de la sollicitation ( $t$ ) et du diamètre des particules ( $v$ ), différent du diamètre ( $u$ ) existant avant fragmentation. Il est alors envisageable d'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(t, v)}{\partial t} = & \boxed{B(t, v)} - \boxed{\frac{\partial}{\partial v} (G(t, v) \cdot n(t, v))} \\ & + \boxed{\frac{1}{2} \int_0^v \beta(t, v-u, u) \cdot n(t, v-u) \cdot n(t, u) \cdot du} \\ & - \boxed{n(t, v) \int_0^\infty \beta(t, v, u) \cdot n(t, u) du} \\ & + \boxed{\int_v^\infty S(t, u) \cdot b(v, u) \cdot n(t, u) \cdot du - S(t, v) \cdot n(t, v)} \end{aligned}$$

I-46

Cette équation regroupe un terme correspondant à la nucléation (en jaune), un terme de croissance (en turquoise), un terme d'agrégation (en rouge) et un terme de fragmentation (en vert). Les fonctions impliquées sont les suivantes :

- B : vitesse d'apparition de nouvelles particules,
- G : vitesse de croissance de ces particules,
- $\beta$  : vitesse d'agrégation,
- S : fonction de sélection de fragmentation,
- b : fonction de fragmentation.

Nous allons considérer par la suite que les granules sont déjà formés et s'intéresser uniquement à la fragmentation. C'est pour cela qu'il va être possible dans l'équation I-46 d'ignorer les trois premiers termes. Nous retrouvons alors l'équation de la fragmentation utilisée par Kostoglou (Kostoglou & Karabelas 2005) :

$$\frac{\partial n(t, v)}{\partial t} = \int_v^\infty S(t, u) \cdot b(v, u) \cdot n(t, u) \cdot du - S(t, v) \cdot n(t, v)$$

I-47

L'équation I-47 ne fait intervenir que la fonction de sélection  $S(t, u)$  et la fonction de fragmentation  $b(v, u)$ .

La fonction de sélection permet de déterminer l'importance que va jouer la taille des granules sur la fragmentation. La fonction la plus simple introduite est proportionnelle à la taille des granules à une certaine puissance  $q$  (Austin 1999; Tan 2004).

$$S(t, u) = S_0 u^q \quad I-48$$

Avec  $S_0$  la valeur de la fonction de sélection lorsque  $q=0$  et  $q$  l'ordre de la dépendance en taille. Il est possible de normaliser la valeur  $u$  en la divisant par la valeur maximale de  $u$  (Austin & Bhatia 1973).

D'autres lois ont aussi été introduites dans la littérature.

$$S(u) = 1 - \left( \frac{u - k_2}{k_1 - k_2} \right)^m \quad I-49$$

Avec  $k_1$  la taille minimum des grains qui subissent la fragmentation,  $k_2$  la taille limite supérieure à laquelle toutes les particules de taille  $u > k_2$  sont fragmentées et  $m$  une constante.

Enfin, nous pouvons introduire une dernière fonction qui fait intervenir une distribution de Weibull (Nikolov 2004).

$$S(u) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{u - u_{min}}{u_{min}} \right) \right] \quad I-50$$

La fonction de fragmentation  $b$  varie suivant le mécanisme envisagé. Une mise en équation des mécanismes de rupture, d'attrition et de désintégration peut être faite (Tan 2004).

✓ Mécanisme de fragmentation par rupture

Dans le cas d'une fragmentation binaire, il est concevable de prendre une fonction  $b$  qui ait une probabilité identique quelle que soit la taille des fragments.

$$b(v, u) = \frac{1}{u} \quad I-51$$

✓ Mécanisme de fragmentation par désintégration

Lors de la désintégration, les granules sont réduits en leurs constituants primaires. La fonction de fragmentation peut être écrite :

$$b(v, u) = N_b(u) \cdot f_0(v) \quad I-52$$

Avec  $f_0(v)$  la distribution granulométrique des granules après désintégration soit la distribution granulométrique des particules primaires composant le granule. Cette fonction peut être choisie comme une distribution Gaussienne (I-53).

$$f_0(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_0} \left[ \frac{-(v-\bar{l}_0)^2}{2\sigma_0^2} \right]$$

I-53

Avec  $\sigma_0$  l'écart type et  $\bar{l}_0$  l'espérance mathématique.

Afin de satisfaire le principe de conservation de la matière,  $N_b$  (le nombre de particules formé lors de la fragmentation) doit respecter l'équation I-54.

$$N_b(u) = \frac{u}{\int_0^u v \cdot f_0(v) dv}$$

I-54

✓ Mécanisme de fragmentation par attrition

Enfin, le dernier mécanisme envisagé est un mécanisme de type érosion (ou attrition). Lors de ce procédé de fragmentation, le granule initial va se fragmenter pour former une unique particule de taille proche de la particule primaire et un second élément de taille comparable à la taille du granule initial. La fonction de fragmentation peut alors s'écrire :

$$b(v, u) = f_0(v) + f_0(u - v) \quad I-55$$

Par la suite, nous introduirons d'autres modèles pour ces mécanismes de fragmentation.

De nombreuses autres relations, plus générales, peuvent être trouvées dans la littérature. Nous pouvons regrouper les principales dans le Tableau I-3.

Référence	Fonction de fragmentation
(Austin 1999)	$b(v, u) = \left(\frac{u}{v}\right)^\beta$
(Broadbent & Callcott 1956) (Austin & Bhatia 1973)	$b(v, u) = \phi \left(\frac{u}{v}\right)^\gamma + (1 - \phi) \left(\frac{u}{v}\right)^\beta$
(Broadbent & Callcott 1956) (Rosin & Rammler 1933)	$b(v, u) = \frac{1 - \exp(-u/v)}{1 - \exp(-1)}$
Garside & Wildsmith	$b(v, u) = 1 - \left(1 - \frac{u}{v}\right)^{m(v)}$
<p>u : diamètre des grains avant sollicitation</p> <p>v : diamètre des grains après sollicitation</p> <p><math>\beta, \gamma, \Phi</math> : coefficient</p> <p>m(v) : fonction du diamètre</p>	

Tableau I-3 : Relations utilisées pour la fonction de fragmentation

Chacune de ces relations présente la particularité d'être continue. Or dans la majeure partie des cas, un bilan de population est effectué pour chacune des classes.

#### 1.5.2.2.2. Modèle matriciel (Broadbent 1956; Nikolov 2004)

Le modèle matriciel s'apparente au modèle cinétique vu précédemment. Il manie des matrices plutôt que des équations. Dans ce modèle, les granules sont répartis, à tout instant dans n+1 classes granulométriques (la (n+1)<sup>ème</sup> étant la classe composée des plus petits granules). Initialement, les granules vont se répartir dans les n+1 classes. Chaque classe possèdera, au départ, une certaine fraction massique de particules représentée par sa fréquence  $f_v$ . Après sollicitation, les granules auront été modifiés par conséquent la répartition dans chacune des classes sera modifiée et représentée par sa fréquence  $P_v$ . En ne considérant que de la fragmentation, il est possible d'écrire que la classe u de l'alimentation se répartit dans les classes u à n+1 du produit. Il est alors possible d'écrire en indexant par v les classes du produit et par u les classes de l'alimentation. Le produit peut- alors s'écrire :

$$P_i = \sum_{j=1}^i P_{ij} = \sum_{j=1}^i X_{ij} f_j \quad I-56$$

$$[P] = [X][f] \quad I-57 : \text{Modèle matriciel (Broadbent 1956)}$$

Cette équation peut être développée :

$$\begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \\ P_3 \\ P_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_{1,1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ X_{2,1} & X_{2,2} & 0 & 0 & 0 \\ X_{3,1} & X_{3,2} & X_{3,3} & 0 & 0 \\ X_{4,1} & X_{4,2} & X_{4,3} & X_{4,4} & 0 \\ X_{5,1} & X_{5,2} & X_{5,3} & X_{5,4} & X_{5,5} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_4 \\ f_5 \end{bmatrix}$$

Population qui **entre**  
dans la classe 1
Population qui  
**sort** de la classe 4

Figure I-43 : Modèle linéaire du broyage (Verkoeijen 2002)

Verkoeijen (Verkoeijen 2002) a proposé une approche volumique des bilans de population. Les coefficients de la matrice  $[X]$  indiquent la proportion de particules transférées d'une classe de taille à l'autre. Cette matrice permet de récupérer la proportion de granules qui entre dans la classe en faisant la somme sur une colonne. De même, la proportion de granules qui sort de la classe est donnée par la somme des éléments de la ligne correspondant à la classe.

Une étude plus poussée sur la matrice  $[X]$  permet d'introduire les notions de probabilité de broyage et les distributions granulométriques du produit. Pour ce faire, deux fonctions peuvent être injectées dans l'équation I.57 à savoir une fonction de sélectivité et une fonction de broyage.

✓ La fonction de sélectivité  $S(u)$  représente la fraction massique de la classe  $u$  susceptible de se fragmenter lors de la sollicitation.

✓ La fonction de broyage  $B(v, u)$  correspond à la fraction de granules de taille  $u$  qui sont réduites à une taille inférieure à  $v$  par une action unitaire de broyage.

Dans ces fonctions,  $u$  représente la fraction de la classe initiale et  $v$  la fraction de la classe après sollicitation.

L'équation I.57 peut s'écrire :

$$[P] = ([B][S] + [I] - [S])[f] \quad I-58$$

Avec  $[I]$  la matrice identité,  $[B]$  la matrice de broyage et  $[S]$  la matrice de sélection.

Il faudra donc choisir au mieux les fonctions de broyage et de sélection mais également optimiser les coefficients intervenant dans ces fonctions afin de modéliser la fragmentation.

# Chapitre II. Caractérisation des charges de silice

L'objectif de ce chapitre consiste en une étude des propriétés physico-chimiques et morphologiques de silices précipitées. Cette partie débute par une présentation des matériaux de l'étude. Elle est suivie par une description des dispositifs expérimentaux, puis par l'analyse proprement dite des propriétés physico-chimiques des matériaux.

Cette étude constituera une base pour l'interprétation, dans le chapitre suivant, des phénomènes se produisant lorsque les granules sont soumis à une sollicitation mécanique.

## **II.1. Dispositifs et protocoles expérimentaux**

### **II.1.1. Analyse morphologique**

#### *II.1.1.1. Tomographie X*

La tomographie par absorption de rayons X est une technique non-destructive permettant d'obtenir des images en coupe d'un objet en trois dimensions. Elle est basée sur le principe de la radiographie (absorption de rayons X par la matière) et l'analyse multidirectionnelle de l'interaction du faisceau de rayons X avec la matière. Les données acquises sont collectées suivant des orientations multiples. Une image numérique est alors calculée et reconstruite mathématiquement en niveau de gris traduisant l'atténuation locale du faisceau incident.

La tomographie à rayons X permet donc d'accéder au cœur de la matière pour en apprécier les différences de composition. Elle permet en particulier de localiser très finement (à une résolution de l'ordre du micromètre pour un échantillon de dimension millimétrique) toute hétérogénéité présente au sein de l'échantillon.



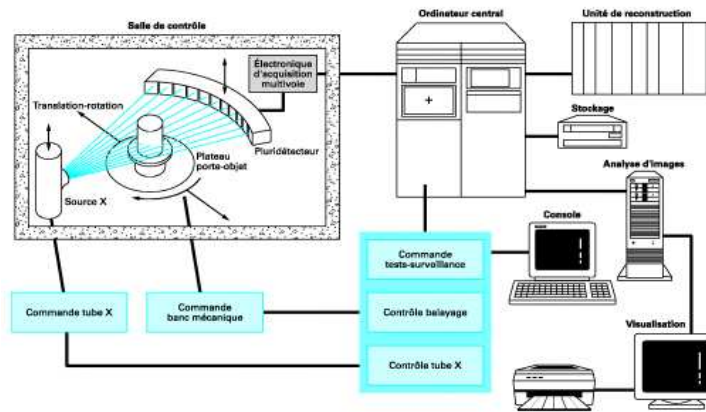


Figure II-1 : Schéma d'un tomographe (Gerstenmayer & Thiery 2002)

L'appareil utilisé pour notre étude est un Nanotom de Phoenix X-Ray.

Avant chacune de nos analyses, une précaution toute particulière est apportée à la mise en place de l'échantillon. Différents montages ont été testés pour l'analyse de granule de silice. Le plus concluant a été de fixer 2 ou 3 granules à l'extrémité d'une pointe métallique fine au moyen de scotch double face. La différence d'absorption des rayons X entre la tige métallique, le granule de silice et l'air est telle que nous pouvons distinguer l'échantillon du reste de son environnement et ainsi réaliser une bonne image de notre échantillon.

### II.1.1.2. Microscopie

Deux types de microscopies ont été employées à savoir la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage.

#### II.1.1.2.1. Microscopie optique

Cette technique permet une analyse morphologique de l'échantillon, à une résolution supérieure au micromètre. Les images obtenues par microscopie optique peuvent être analysées au moyen de logiciels d'analyse d'images tel que celui d'Olympus : AnalySIS. L'analyse d'image permet d'évaluer certains paramètres caractéristiques de l'échantillon tels que :

- Les distances : diamètre minimal, diamètre maximal, diamètre de Feret, diamètre du cercle équivalent, périmètre ...
- L'aire, ...
- Les facteurs de forme et de surface : sphéricité, facteur de forme, élongation...

La préparation des échantillons pour la microscopie optique est une étape très importante qui nécessite un soin particulier pour garantir des résultats reproductibles et représentatifs. Le dépôt d'une masse fixée d'échantillon est réalisé au moyen d'un système de dispersion conçu

par Almendros (Almendros 2011). Trois lamelles sont disposées côte-à-côte sous une cloche dans laquelle un vide partiel est mis en place (pression  $P_{cloche}$ ). L'échantillon est placé dans une antichambre à pression atmosphérique. Lors de l'ouverture de la cloche, les particules sont entraînées par l'air et vont se déposer de manière relativement uniforme sur les lamelles (Figure II-2). Nous utilisons pour ce test une masse de 20 mg de produit. Cette quantité ne doit pas être trop importante pour éviter tout contact entre les granules déposés. Ainsi, l'analyse d'image sera à la fois plus représentative et plus facile. La différence de pression  $\Delta P = P_{atm} - P_{cloche}$  est quant à elle de 0,07 bar. Au delà de cette valeur, on observe une fragmentation des granules qui impactent les lamelles.

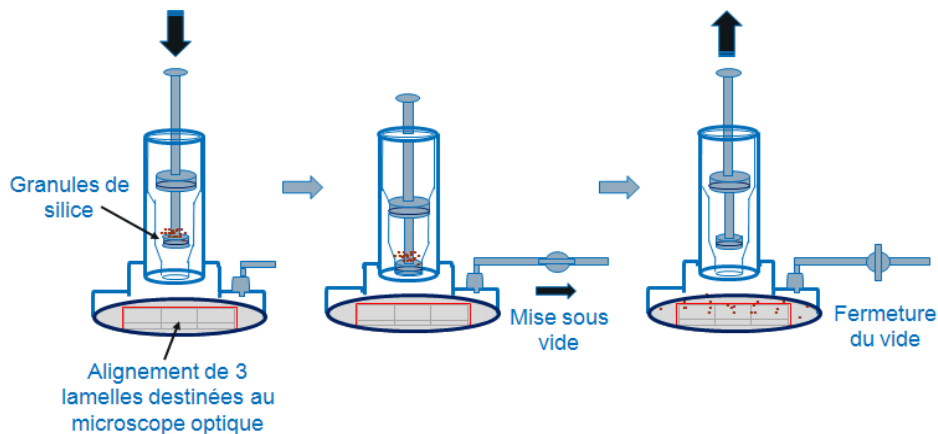


Figure II-2 : Dispositif de répartition des granules (Almendros 2011)

Pour nos essais, le système a été légèrement amélioré. Une bande de scotch double face a été placée sur les lamelles de verre de manière à immobiliser les granules qui auraient tendance à rouler lors du transfert de la lamelle vers la platine d'analyse du microscope. Ceci pourrait entraîner une erreur dans le résultat final.

L'analyse d'image qui s'ensuit va nous permettre de mesurer certains paramètres morphologiques des granules tels que le diamètre de cercle équivalent (DCE), les diamètres minimum et maximum de Feret, la sphéricité, l'élongation, le facteur de forme...

#### II.1.1.2.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM) est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière. Elle utilise un faisceau d'électrons accélérés par une différence de potentiel de 1 à 30 kV, qui excitent les atomes à la surface de l'échantillon. L'interaction de ces électrons primaires avec la matière conduit à l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, de rayons X et d'électrons Auger qu'il est possible de visualiser sur la Figure II-3.

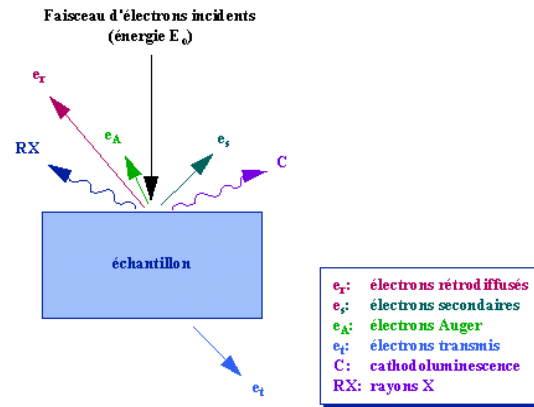


Figure II-3 : Représentation des interactions entre le faisceau d'électrons incident et l'échantillon

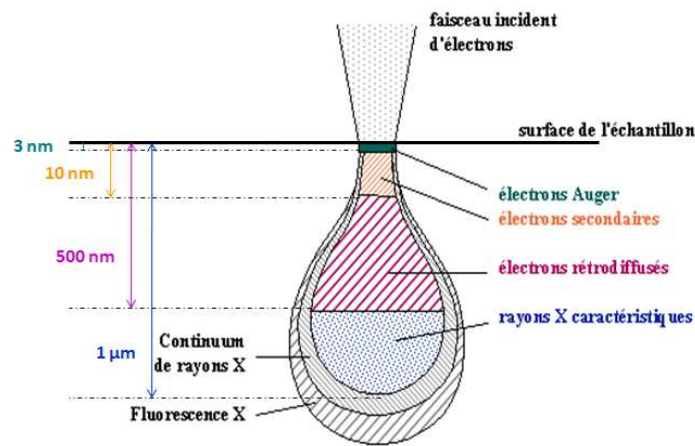


Figure II-4 : Poire de diffusion

Les électrons secondaires possèdent une énergie faible et proviennent d'une zone proche de la surface du matériau analysé (Figure II-4). Ceux-ci permettent d'avoir une image à contraste topographique. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons primaires qui ont été diffusés élastiquement par les noyaux dans l'échantillon et qui se sont extraits de la surface. D'énergie beaucoup plus élevée que les électrons secondaires, ces électrons peuvent provenir de profondeurs supérieures ou égales à  $1\ \mu\text{m}$  de la surface. La quantité d'électrons rétrodiffusés augmente avec le numéro atomique  $Z$ , ainsi qu'avec l'angle que forme le faisceau incident avec la normale de l'échantillon. L'image obtenue à partir de ces électrons possède donc un contraste de composition chimique. La surface d'un échantillon peut ainsi être analysée à partir de deux types d'images, formées respectivement par des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés.

Le microscope électronique à balayage utilisé pour notre étude est un microscope à émission de champ MEB FEG JEOL-JSM-6500F. Avant analyse, les échantillons sont fixés sur des plots au moyen de scotch double face et recouvert d'une fine pellicule d'or.

### **II.1.2. Analyse granulométrique**

L'analyse granulométrique consiste à étudier la répartition des différents grains d'un échantillon, en fonction de leurs caractéristiques (taille, poids, etc.). Différentes techniques d'analyses granulométriques existent. Elles sont basées sur des principes variés : séparation mécanique ou par l'intermédiaire d'un fluide, gaz ou liquide, variation de résistance électrique, imagerie, diffraction ou absorption de rayonnements.

#### **II.1.2.1. Le tamisage**

Le tamisage est l'une des plus anciennes méthodes d'analyse granulométrique, et l'une des plus largement utilisée car peu coûteuse. Son principe de base consiste à diviser un matériau pulvérulent en le faisant passer à travers un (ou plusieurs) tamis dont les caractéristiques sont connues. Différents facteurs sont susceptibles d'influer sur les résultats du tamisage à savoir :

- Les tamis : forme et régularité des ouvertures, rugosité et épaisseur des fils, surface ouverte, planéité de la toile, mise à la masse.
- Le produit : humidité, température, forme des particules, électrostatisme, quantité, friabilité et cohésion de la poudre.
- L'atmosphère du laboratoire : hygrométrie, température, vibrations.
- Au mouvement : trajectoire, vitesse, amplitude, durée.

Cette technique possède toutefois des limites, en particulier pour des produits dont la structure est hétérogène (masses volumiques différentes au sein d'un même produit, présence d'aspérités), ou bien pour des particules de forme lamellaire ou fibreuse. D'autre part, pour des tailles en dessous de 80 micromètres, le classement devient aléatoire car très sensible aux facteurs parasites externes tels que les variations de l'hygrométrie ou de la charge électrostatique de l'air ambiant.

Dans le cadre de notre étude, un tamisage a été effectué sur certains produits afin d'isoler des coupes granulométriques et de réaliser des études sur l'influence de la taille des grains. Nous avons utilisé pour cela la tamiseuse AS200 de Retsch équipée de tamis de diamètre 20 cm avec des conditions opératoires les plus douces possibles à savoir une accélération de fond de tamis de 0.6 g pendant 2 heures. A chaque tamisage, nous utilisons 50 g de produit.

#### **II.1.2.2. La sédimentation**

La technique par sédimentation, que ce soit par gravité ou par centrifugation est une méthode répandue. Dans le cas de la sédimentation par gravité, la méthode consiste à mesurer

le temps de sédimentation dans une colonne remplie de liquide, ce qui correspond à la vitesse de chute des particules. Par la suite, la taille des particules est déterminée par la loi de Stokes. Cette première technique permet la mesure de particules de tailles comprise entre 200 nm et 100  $\mu\text{m}$ . Pour la sédimentation par centrifugation, le principe est identique mais, dans ce cas, la vitesse de sédimentation est fixée par la vitesse de centrifugation. Cette seconde technique permet de caractériser des particules de taille comprise entre 10 et 1000 nm.

### *II.1.2.3. Le compteur Coulter*

Le principe de fonctionnement de cet appareil est basé sur la mesure de la variation de résistance provoquée par le passage, à travers un trou calibré, de particules placées dans un champ électrique. Les particules sont, au préalable, mises en suspension dans un liquide électrolyte. La résistance est alors mesurée entre deux électrodes placées de part et d'autre de l'orifice calibré. La plage de mesure s'étale de 1 à 360  $\mu\text{m}$  (soit de 3 à 45% du diamètre de l'orifice).

La principale limite de cette technique est la nécessité de mettre en suspension des particules, ce qui engendre des risques de solubilisation ou de gonflement. Et surtout des problèmes liés à la stabilité de la suspension. L'homogénéité de la suspension devant l'orifice doit également être préservée. De plus, un étalonnage est nécessaire à chaque changement d'orifice ou d'électrolyte. Enfin l'orifice peut se boucher facilement, rendant la mesure impossible.

### *II.1.2.4. L'analyse par imagerie*

L'imagerie, que ce soit par microscopie optique ou par microscopie électronique à balayage (II.1.1.2.1), permet de visualiser des objets en deux dimensions. Par la suite, l'analyse des images va permettre d'apprécier la taille mais aussi la forme des particules.

Les limitations sont souvent liées à la préparation des échantillons et aux problèmes issus de la représentation bidimensionnelle de particules tridimensionnelles.

### *II.1.2.5. La granulométrie laser*

En granulométrie laser, la distribution en taille des particules est déduite de l'interaction entre la population de particules et le faisceau laser incident par l'analyse du cliché de diffraction (Figure II-5).

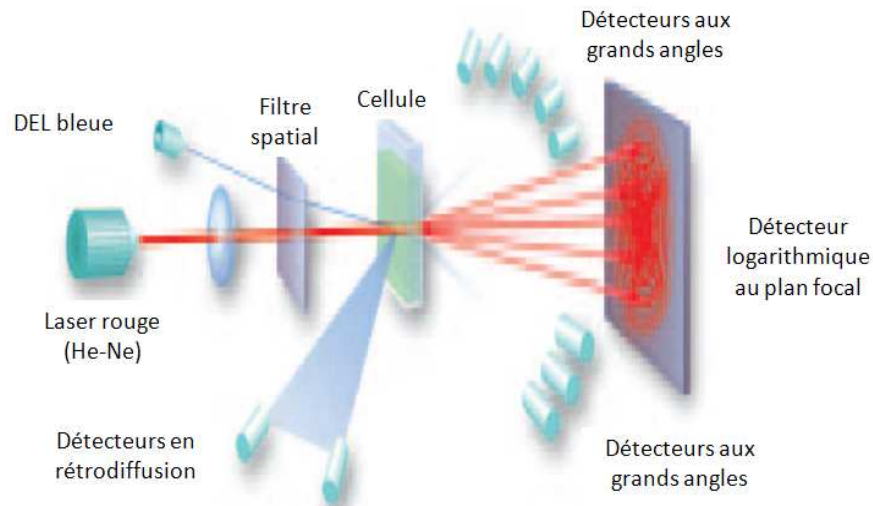


Figure II-5 : Principe de la granulométrie laser

Deux modes de dispersion peuvent être utilisés en granulométrie laser : sec ou liquide. Le granulomètre laser est constitué de cinq sous-ensembles (Figure II-6) :

- Un système de dispersion de la poudre
- Un système de mise en circulation de la poudre
- Un ensemble électronique d'amplification des signaux de mesure
- Un banc optique
- Un micro-ordinateur

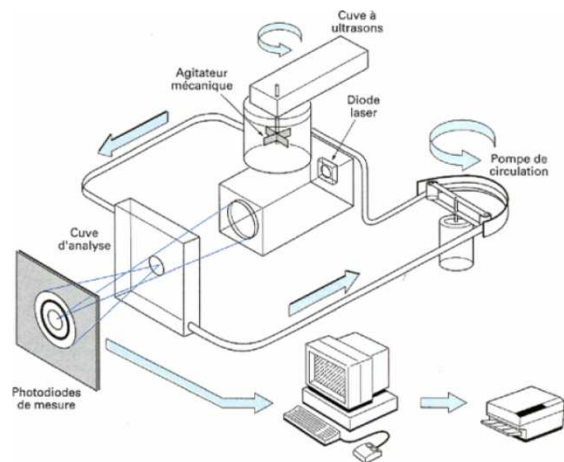


Figure II-6 : Schéma d'un granulomètre laser

Le principe de la mesure est basé sur les théories de Fraunhofer et de Mie (Figure II-7).

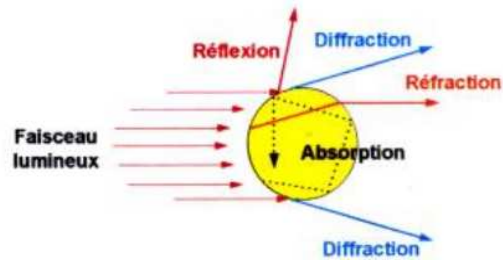


Figure II-7 : Interaction entre un faisceau lumineux et une particule

Lorsque la dimension de la particule est grande devant la longueur d'onde incidente, ou lorsque le matériau est très absorbant, l'effet de bord des particules contribue pour une part prépondérante à l'intensité totale diffusée. L'interférence provient alors principalement du contour de la particule, c'est à dire de la diffraction créée par la courbure de la lumière à l'interface. Dans ce cas, le modèle mathématique utilisé pour le calcul de la distribution granulométrique est la théorie de Fraunhofer. Ce modèle présente l'intérêt de s'affranchir totalement des propriétés optiques de l'échantillon et du milieu porteur (il n'est pas nécessaire de connaître les indices de réfraction). En revanche, lorsque la dimension de la particule avoisine la longueur incidente, la théorie de Fraunhofer n'est plus adaptée à la description de la diffusion, car les phénomènes de réflexion et de réfraction interviennent pour une part non négligeable dans l'intensité diffusée. C'est alors la théorie de Mie qui s'applique, laquelle prend en compte les indices de réfraction de l'échantillon et du milieu porteur.

### Préparation de l'échantillon pour une mesure par granulométrie laser :

Le produit à étudier est préalablement dispersé dans un milieu liquide par des ultrasons ou mis en suspension dans un courant d'air. Il traverse une cellule d'analyse composée de deux lames de verres à faces parallèles permettant le passage d'un faisceau de lumière de longueur d'onde 633 nm et 466 nm. En voie liquide, le liquide porteur doit être transparent à la longueur d'onde utilisée, neutre chimiquement, et d'indice de réfraction différent de celui de la particule. Le liquide porteur, souvent l'eau, peut contenir un dispersant, mais ne doit pas dissoudre les particules. Dans le cas de poudres nanométriques, il est nécessaire d'utiliser les ultrasons afin d'éliminer les agglomérats.

### Séquence de mesure :

Lors de la mesure, les particules ne sont pas analysées individuellement, mais dans leur ensemble. La grandeur mesurée est un diamètre équivalent de diffraction.

Des précautions sont à prendre lors de l'utilisation d'un granulomètre laser. Il faut tout d'abord garder en mémoire les hypothèses des théories mises en œuvre, notamment l'hypothèse des particules sphériques. De plus, de manière à valider les résultats obtenus, il

est toujours préférable de les comparer à des résultats obtenus avec d'autres techniques comme par exemple l'observation en microscopie optique.

Au cours de notre étude, nous avons utilisé un granulomètre laser Mastersizer 2000 de Malvern Instrument avec différents échantillonneurs : « HydroS, HydroG en milieu liquide et Scirocco en milieu sec ».

### II.1.2.6. Impacteurs en cascade (ELPI)

L'Electrical Low Pressure Impactor (ELPI – Dekati) permet de mesurer la taille des particules fines (entre 7 nm et 10  $\mu\text{m}$ ). La taille des particules est obtenue par classification inertielle au moyen d'une rampe d'impacteurs montés en cascade dont la base est maintenue à basse pression. La basse pression permet d'augmenter la vitesse des particules afin d'impacter les plus fines. La concentration particulaire est calculée à partir de la charge électrique portée par les particules. Des plateaux successifs (en cascade) vont permettre la séparation de chacune des fractions granulométriques.

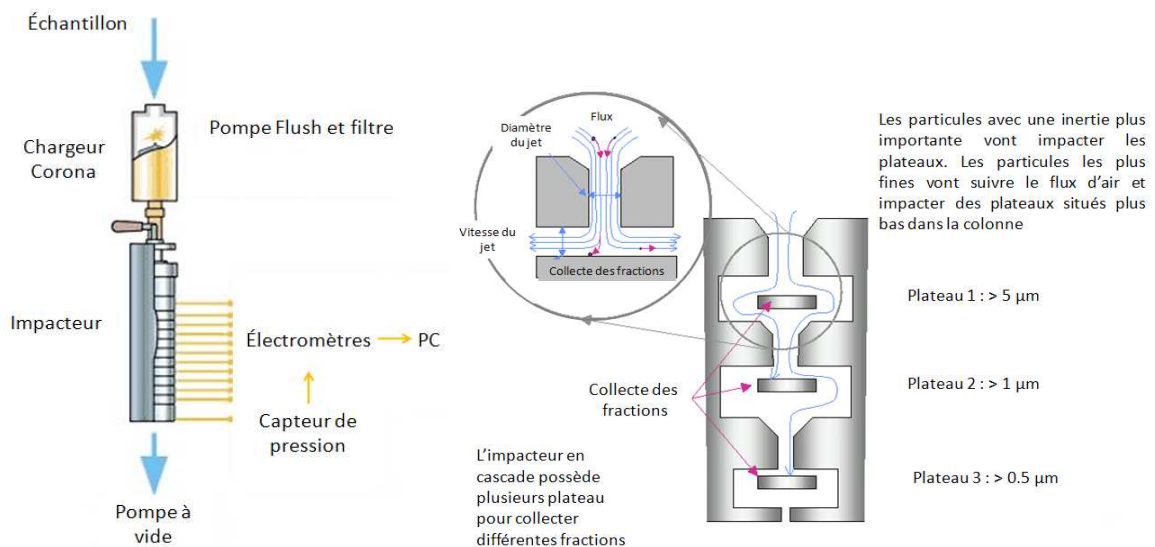


Figure II-8 : Principe de mesure granulométrique de l'ELPI

Pour introduire l'échantillon dans la colonne d'impacteurs, nous utilisons la pompe située en amont de la colonne. Elle va permettre l'aspiration de l'échantillon.

### II.1.3. Analyse chimique

#### II.1.3.1. Spectrométrie en énergie

Lors d'une étude par microscopie électronique à balayage, un couplage avec une sonde EDS (Energy Dispersive Spectrometry) permet de réaliser une analyse chimique très localisée



de l'échantillon. La sonde EDS utilise l'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes. En effet, cette énergie dépend de leur nature chimique et permet donc une analyse chimique élémentaire. La sonde est montée directement au sein de la chambre d'analyse du microscope électronique à balayage.

### II.1.3.2. Zétamétrie

Lors de la mise en suspension dans un milieu liquide, les particules acquièrent souvent une charge surfacique. Le système milieu-particule étant globalement neutre, une deuxième couche d'ions de charge opposée (contre-ions) se forme autour de la particule. Ceci mène alors à une interaction répulsive entre deux particules quand leurs doubles couches électriques se superposent.

Intéressons-nous un peu plus à la double couche électronique. Helmholtz a modélisé cette couche comme un condensateur plan puisque les contre-ions en solution essaient de s'approcher le plus possible de la surface en formant une couche immobile. Par la suite, Gouy et Chapman ont amélioré ce modèle en tenant compte du caractère diffus de la couche formée par les contre-ions. La limite entre la couche de Stern et la couche diffuse est appelée plan de Helmholtz (ou plan de cisaillement). L'ensemble de ces deux couches constitue la double couche électrique de la particule en suspension.

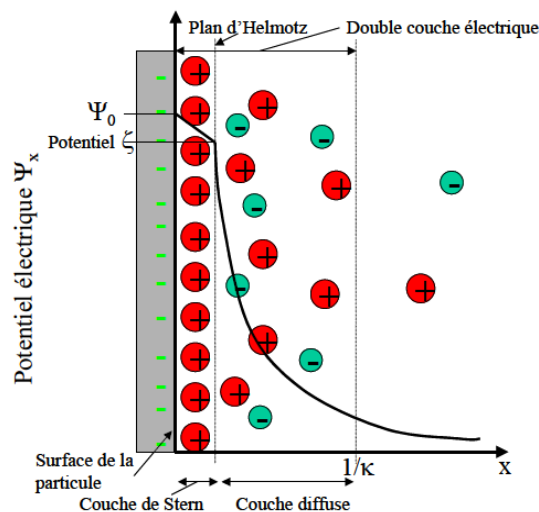


Figure II-9 : Modèle de double couche électronique

Gouy et Chapman ont considéré les ions dans la solution comme des charges ponctuelles pouvant s'approcher infiniment près de la surface. Comme cette hypothèse n'est pas entièrement réaliste, Stern et Graham ont amélioré le modèle de Gouy-Chapman en considérant les ions qui se situent très près de la surface dans la phase liquide comme des ions de dimension finie. Leur modèle (Stern-Graham) est basée sur la superposition d'une couche immobile (de Stern) à une couche diffuse (de Gouy-Chapman). Le modèle suppose que la

couche de Helmholtz se décompose en une couche interne des ions non hydratés adsorbés à la surface et une couche externe d'ions hydratés liés à la surface des particules par des forces électrostatiques et de Van der Waals.

La concentration en ions positifs (ou négatifs) est donc importante au voisinage de la surface et décroît progressivement quand la distance à la particule augmente. Cette différence de concentration entre anions et cations au voisinage de la surface crée un potentiel électrique. Ce potentiel électrique vaut  $\psi_0$  à la surface de la particule et décroît linéairement dans la couche de Stern. La valeur du potentiel au plan de Helmholtz est le potentiel Zêta (seule valeur accessible expérimentalement). Au delà du plan de Helmholtz, le potentiel décroît exponentiellement selon la théorie de Gouy-Chapman. A une distance infinie du feuillet, le potentiel s'annule puisque l'électro-neutralité est respectée dans la solution.

Dans le cadre de notre étude, nous utiliserons un Zetasizer nano de Malvern Instrument couplé à un titrateur MPT2 (Multi Purpose Titrator) pour l'étude de silices en suspension. Le titrateur permettra de faire varier la dilution, le pH de la solution tout en réalisant des mesures de potentiel Zêta ou de taille. Il permet notamment d'automatiser la mesure du point isoélectrique qui correspond au pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Il a été évalué pour la silice précipitée par Peng pour un pH compris entre 2 et 3,5 (Peng 2009).

### **II.1.4. Caractérisation mécanique**

#### **II.1.4.1. Compression d'un lit de poudre**

Le test de compression permet d'étudier la variation de densité d'un lit de poudre en fonction de la contrainte normale appliquée.

Le test consiste, après une étape de conditionnement, à appliquer des charges normales successives croissantes et à mesurer la variation de volume du lit de poudre (Figure II-10). Ce test est réalisé avec le rhéomètre à poudre FT4 de Freeman Technology.

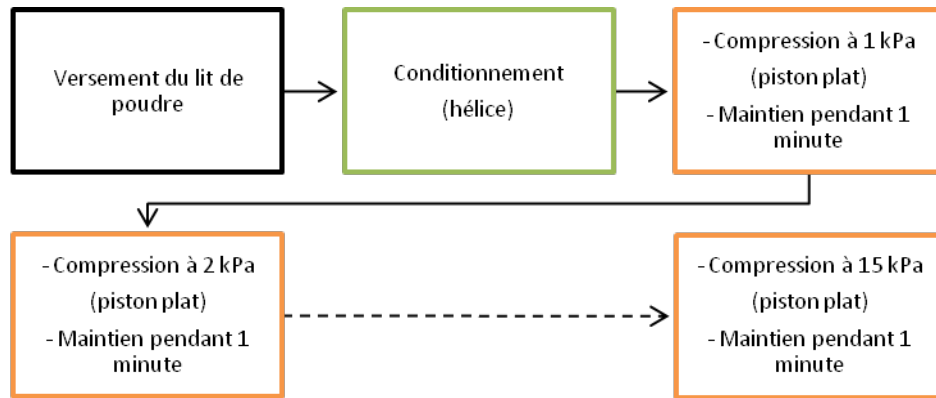


Figure II-10 : Étapes de mesure de la compressibilité d'un lit de poudre



Figure II-11 : Hélice, piston plat, et piston dentelés utilisés lors des tests avec le rhéomètre FT4

L'hélice de conditionnement, le piston de compression et la cellule de cisaillement nécessaires pour ce test sont présentés Figure II-11. Ces accessoires sont représentés par une couleur différente sur la Figure II-10.

La mesure de compression n'est pas directement liée à la coulabilité. Cependant, cette donnée est particulièrement représentative de ce qui se passe au sein des silos de stockage. Elle permet notamment d'apprécier la résistance à la fragmentation de granules sous l'effet d'une charge statique.

### II.1.4.2. Cisaillement d'un lit de poudre

La capacité d'écoulement des substances se présentant sous forme de granules est un paramètre très important lors de leur utilisation dans une formulation. En effet, une poudre qui a tendance à s'écouler facilement permet d'avoir une bonne reproductibilité des quantités de poudre injectée dans chaque formulation.

Le test de cisaillement peut être utilisé afin d'évaluer l'effet de certaines conditions, comme le lieu d'écoulement et le coefficient de frottement interne. Ceci va être particulièrement utile pour l'optimisation et le dimensionnement des différentes étapes d'une chaîne de fabrication et de stockage dans l'industrie.

Une séquence de mesure comprend tout d'abord une étape de conditionnement, une étape de pré-compression puis des étapes de mesure en cisaillement pour différentes contraintes normales (Cooke & Freeman 2006).

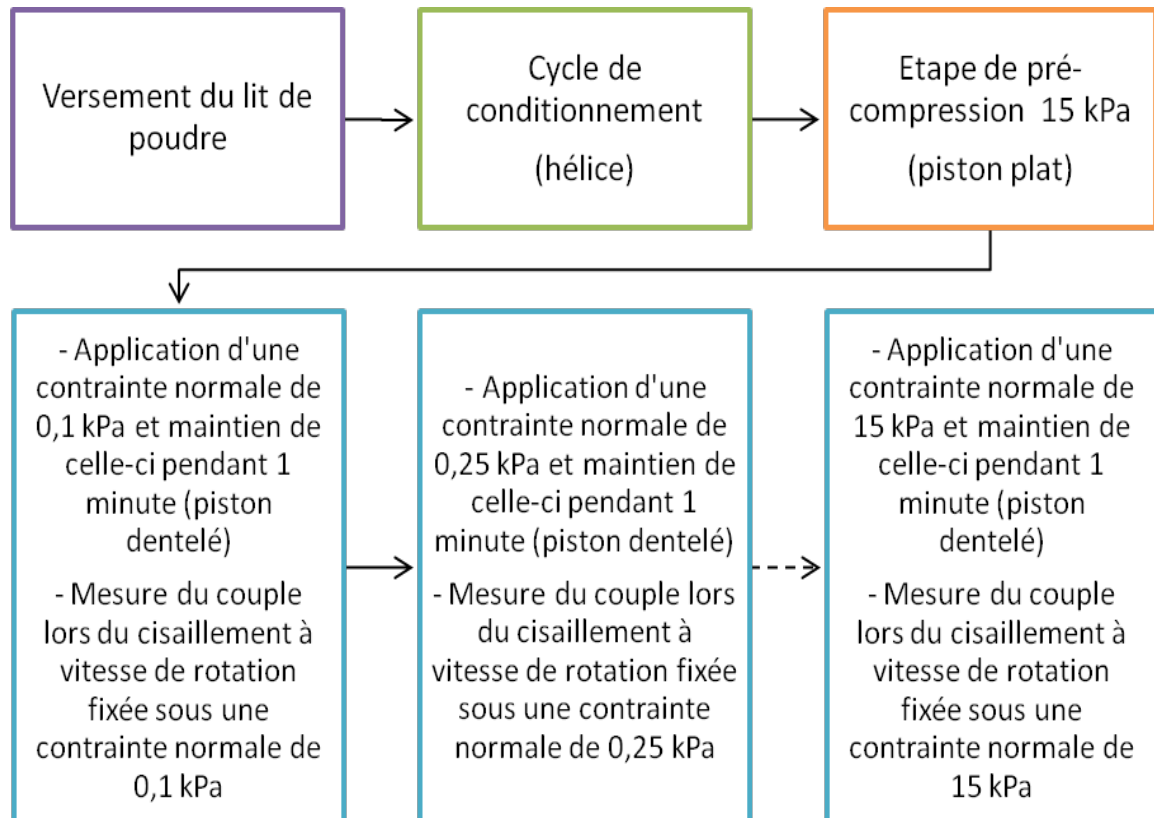


Figure II-12 : Étapes de mesure d'un test de cisaillement

Les pistons/hélices nécessaires pour ce test sont présentés Figure II-11. Les pistons/hélices sont représentés par une couleur différente sur la Figure II-12.

D'autres tests sont envisageables au moyen de ce rhéomètre à poudre tels que des mesures d'aération et d'attrition.

### II.1.4.3. Test de coulabilité Flodex

Afin de contrôler la capacité d'écoulement de poudres, le test Flodex peut-être utilisé (Hanson Research 2004). Ce test est basé sur la capacité de la poudre à tomber librement par gravité à travers un trou situé dans une plaque. Le plus petit diamètre du trou (diamètre

critique) à travers lequel la poudre passe trois fois sur trois constitue l'indice de coulabilité. Chaque essai est considéré comme valide quand la poudre qui tombe implique toute la hauteur de l'empilement (au moins 60 mm).



Figure II-13 : Test de coulabilité Flodex

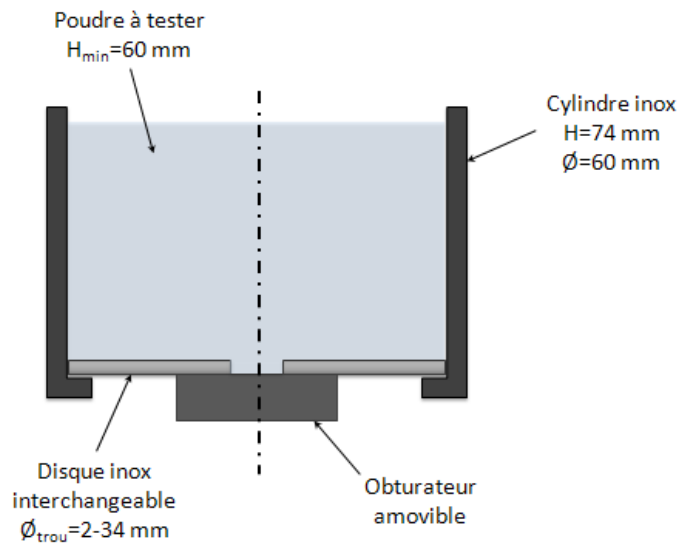


Figure II-14 : Schéma du test de coulabilité Flodex

#### II.1.4.4. Nano-indentation

L'indentation permet une mesure des propriétés mécaniques (Maciejak & Aubert 2007) des matériaux. Cette technique consiste à appliquer à la surface d'un matériau des cycles de charges/décharges localisées et d'observer sa réponse, à la fois plastique et élastique.

La nano-indentation est basée sur le même principe que l'indentation standard : une empreinte est faite dans le matériau étudié en appliquant une charge. Selon les dimensions de l'empreinte, il est possible de remonter à différentes propriétés mécaniques locales de l'échantillon telles que le module élastique réduit (relation II-1) et la dureté d'un matériau.

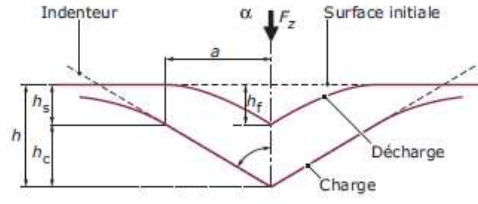


Figure II-15 : Géométrie de l'empreinte

Les étapes de mesure sont présentées sur la Figure II-16.

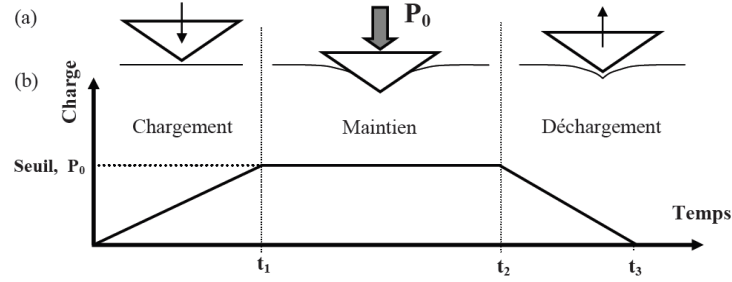


Figure II-16 : Etapes de la nano-indentation

### Modèle de Sneddon

Lors d'une sollicitation par nano-indentation, la déformation lors du déchargement est considérée comme purement élastique.

Nous avons alors la relation :

$$\frac{1}{E_{Young}} = \frac{(1-\nu_i^2)}{E_{indenteur}} + \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} \quad II-1$$

La raideur du matériau peut être définie par la relation de Sneddon :

$$S_{cont} = \frac{dP_{charge}}{dh} = \frac{2 \cdot \sqrt{A(h)}}{\sqrt{\pi}} \cdot E_{Young} \quad II-2$$

Avec :

- $E_{Young}$  : module de Young réduit (GPa)
- $E_{indenteur}$  : module de Young de l'indenteur (GPa)
- $E_s$  : module de Young de l'échantillon (GPa)
- $\nu_i$  et  $\nu_s$  : coefficient de Poisson respectivement de l'indenteur et de l'échantillon
- $S_{cont}$  : raideur de contact ( $\mu N \cdot nm^{-1}$ )
- $P_{charge}$  : charge ( $\mu N$ )
- $h$  : déplacement (nm)
- $A(h)$  : aire de contact ( $nm^2$ )

Dans notre cas, la nano-indentation va être réalisée au moyen d'un microscope à force atomique (AFM). Il s'agit d'une technique basée sur la mesure de forces d'interactions entre une pointe et la surface du matériau. Masterson a utilisé cette technique pour déterminer la dureté d'un solide (Masterson & Cao 2008). Elles permettent de remonter à des courbes de forces. Elles représentent la force appliquée en fonction du déplacement de la pointe. Celles-ci permettent de calculer la dureté et le module de Young du matériau testé sans avoir besoin d'effectuer des mesures sur l'indent. Deux modèles peuvent être utilisés afin d'exploiter les courbes.

#### Modèle de Doerner et Nix (Doerner & Nix 1986) :

Dans ce modèle, un indenteur de type poinçon plan est utilisé. De plus, ce modèle considère que l'aire de contact reste constante au début du déchargement, ce qui permet de déterminer la raideur de contact  $S$  à l'aide d'une approximation linéaire du début de la courbe de décharge.

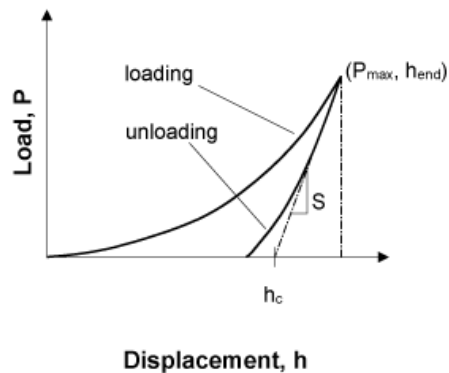


Figure II-17 : Courbe de force : Doerner et Nix

Il est également possible de remonter au module de Young au moyen des relations de Sneddon, mais aussi à la dureté grâce à l'aire de contact par la relation :

$$H = \frac{P_{max}}{Ah_c} \quad II-3$$

Avec :  
 $H$  : dureté ( $N/m^2$ )  
 $P_{max}$  : charge maximale appliquée (N)  
 $h_c$  : profondeur de contact (m)  
 $A(h_c)$  : aire de contact ( $m^2$ )

#### Modèle de Oliver et Pharr (Oliver & Pharr 1992; Oliver & Pharr 2004) :

Dans le modèle d'Oliver et Pharr, la courbe de décharge est associée à une loi de puissance du type :

$$P_{charge} = \alpha \cdot (h - h_f)^m \quad II-4$$

Avec :  $h_f$  : profondeur de l'indent (m)  
 $\alpha$  (N.m<sup>-m</sup>) et m : constantes expérimentales

La profondeur de contact  $h_c$  est alors déterminée par :

$$h_c = h_{end} - \theta \cdot \frac{P_{max}}{S_{cont}} \quad II-5$$

Avec :  $h_c$  : profondeur de contact (m)  
 $h_{end}$  : profondeur maximale (m)  
 $\theta$  : constante dépendant de l'indenteur

Pour cela, S est calculée à l'aide de la dérivée de la relation (II.1) et (II.4) en ( $P_{max}$ ,  $h_{end}$ ) :

$$S = \left( \frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{end}} = m \cdot \alpha \cdot (h_{end} - h_f)^{m-1} \quad II-6$$

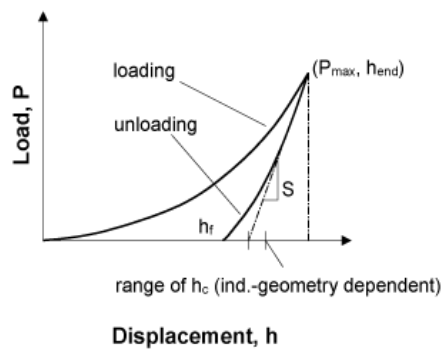


Figure II-18 : Courbe de force Oliver et Pharr

Il est alors possible de remonter au module de Young (relation de Sneddon) et à la dureté (cf. modèle de Doerner et Nix).

### **Conditions expérimentales :**

Lors de nos essais de nano-indentation par AFM, nous avons adopté les conditions suivantes :

*Pointe : constante de raideur 0,32 N/m*

*Maintien de la force pendant 200 s*

*Déflexion du cantilever : 5  $\mu$ m*

*Vitesse de balayage : 0,498 Hz*

*Échantillonnage automatique : points de mesures en matrice 5X2 (écart entre les points de la matrice : 2  $\mu$ m x 2  $\mu$ m)*

*Les mesures sont effectuées à pression atmosphérique et température standard.*



*II.1.4.5. Compression uniaxiale d'un granule isolé*

Cette technique a été utilisée par Boudimbou (Boudimbou 2011) afin d'évaluer les contraintes de rupture d'un unique granule de silice. Elle consiste à utiliser un nano-indenteur et à appliquer une contrainte uniaxiale au moyen d'un piston plat qui descend à une vitesse faible préalablement fixée. Le modèle d'Hertz permet ensuite de calculer le module de Young et la contrainte critique de rupture.

## **II.2. Matériaux**

Cette étude a porté sur des silices employées en tant que charge renforçante dans des élastomères. Les silices actuellement utilisées à cet effet par Michelin sont des silices amorphes issues d'un procédé de synthèse par précipitation. Il s'agit des silices Zeosil 1115MP et Zeosil 1165MP qui sont synthétisées par Rhodia (Rhodia Z1115MP ; Rhodia Z1165MP ). Ces deux silices possèdent des aptitudes à la fragmentation très différentes. En effet, d'un côté, la silice Z1115MP est une silice connue pour être hautement dispersible et, d'un autre côté, la silice Z1165MP, par sa plus grande surface spécifique, présente une meilleure tenue physique du granule et de meilleures propriétés de renforcement. Cette dernière est toutefois plus difficilement dispersible.

L'objectif est d'améliorer l'aptitude à la dispersion de la silice Z1165MP tout en conservant ses propriétés physico-chimiques et en particulier sa surface spécifique élevée et la structure de ses agrégats. Dans ce but, Rhodia a modifié la physico-chimie de surface des silices grâce à des additifs (acides ou sels métalliques) ajoutés à la suspension de silice avant séchage ce qui permet de jouer sur la cohésion des granules. Cet ajout a permis d'ajuster la viscosité de la suspension préalablement à l'atomisation mais également de modifier la physico-chimie des granules de silice. La synthèse de nouvelles silices à une échelle pilote a été effectuée au moyen de ce procédé. Ces silices ont pour origine la même base que la silice industrielle Z1165MP.

La première étape a consisté à régler les paramètres procédés de manière à obtenir un produit, à l'échelle pilote, équivalent à la silice Z1165MP. Le résultat de ces réglages nous permet d'obtenir un premier produit nommé Sil 1 qui constituera un témoin, pour notre étude. Par la suite, à partir de cette silice de référence, plusieurs silices ont été élaborées par ajout de différents additifs. Les différences apportées à ces silices sont regroupées dans le Tableau II-1.

		Additif 1	Additif 2	Additif 3
<b>Silices commercialisées</b>	Z1115MP	✓	✗	✓
	Z1165MP	✓	✗	✓
<b>Silices tests (échelle pilote)</b>	Sil 1 (=Z1165MP à l'échelle pilote)	✓ Sil 3 > <b>Sil 1</b> > Sil 2	✗	✓ <b>Sil 1</b> = Sil 2 = Sil 3
	Sil 2	✓ Sil 3 > Sil 1 > <b>Sil 2</b>	✗	✓ Sil 1 = <b>Sil 2</b> = Sil 3
	Sil 3	✓ <b>Sil 3</b> > Sil 1 > Sil 2	✗	✓ Sil 1 = Sil 2 = <b>Sil 3</b>
	Sil 4	✓ Sil 6 > <b>Sil 4</b> > Sil 5	✗	✗
	Sil 5	✓ Sil 6 > Sil 4 > <b>Sil 5</b>	✗	✗
	Sil 6	✓ <b>Sil 6</b> > Sil 4 > Sil 5	✗	✗
	Sil 7	✗	✓	✓
	Sil 8	✗	✓	✗

Tableau II-1 : Additifs utilisés lors de l'étape de liquéfaction du gâteau de filtration pour la préparation des différentes silices composant le lot de silices issu de la ligne pilote. Les relations, au sein du tableau, permettent de classer les silices suivant la quantité d'additif ajoutée.

### **II.3. Caractérisations physico-chimiques et morphologiques**

L'objectif de cette partie consiste en une étude physico-chimique et morphologique de silices précipitées. Ces travaux porteront en premier lieu sur les deux silices commerciales directement issues du procédé industriel, à savoir les silices Z1115MP et Z1165MP. Lors de cette étude, nous procéderons en deux étapes. Nous regarderons premièrement les propriétés d'un ensemble de granules avant de se focaliser sur des granules isolés.

De plus, cette expertise constituera une base pour l'interprétation, dans le chapitre III, des phénomènes se produisant lorsque les granules sont soumis à une sollicitation mécanique.

#### **II.3.1. Étude sur un ensemble de granules pour les silices Z1115MP et Z1165MP**

##### **II.3.1.1. Analyse morphologique et granulométrique**

Cette première étape consiste en une étude statistique d'un ensemble de granules. Nous allons nous pencher sur les deux silices industrielles Z1115MP et Z1165MP. Elles sont actuellement utilisées dans l'industrie du pneumatique pour leur aptitude à se disperser dans les élastomères.

Il est possible, dans une première approche, d'avoir une idée globale de la forme de ces granules grâce aux images obtenues par microscopie électronique à balayage (Figure II-19).

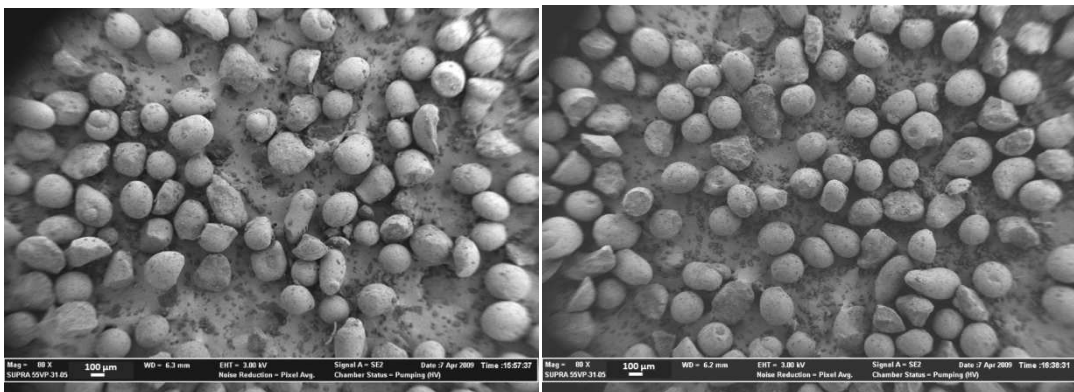
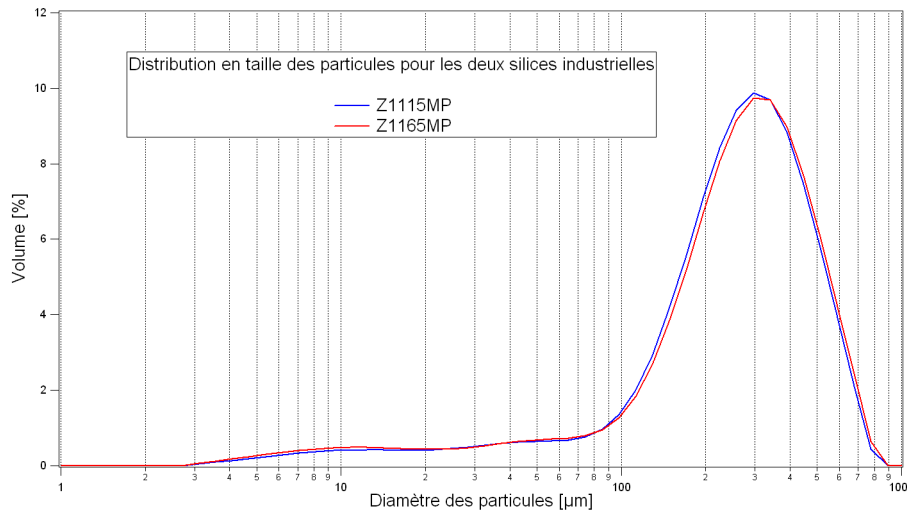


Figure II-19 : Images MEB-FEG de microperles de silices industrielles Z1115MP (à gauche) et Z1165MP (à droite)

Les clichés nous permettent d'avoir une première idée de la morphologie des granules de silice. Les granules sont majoritairement sphériques (microperles), même si quelques

fragments de sphère peuvent être observés. Ces microbilles possèdent un diamètre d'environ 250-300  $\mu\text{m}$ .

Une investigation a été réalisée au moyen d'un granulomètre laser (Malvern Mastersizer HydroS). Ceci a permis de déterminer la taille des grains mais également d'examiner la largeur de la distribution.



*Figure II-20 : Distributions en taille des granules pour les silices industrielles Z1115MP (en bleu) et Z1165MP (en rouge) obtenues par granulométrie laser en voie liquide*

Les silices présentent donc une distribution en taille et un diamètre médian ( $d_{50}$ ) très voisins : diamètre de 282  $\mu\text{m}$  pour la Z1115MP et de 279  $\mu\text{m}$  pour la Z1165MP.

Les mesures effectuées par la technique BET ont permis d'obtenir les valeurs de surface spécifiques de ces deux silices. Des valeurs vraiment distinctes ont été relevées, à savoir de 113  $\text{m}^2/\text{g}$  pour la Z1115MP et de 158  $\text{m}^2/\text{g}$  pour la Z1165MP. Cette différence de surface spécifique constitue la principale différence entre les deux silices industrielles. Elle est la marque de différences notables au niveau des particules élémentaires constituant l'agrégat insécable, différence non détectable par la technique de granulométrie laser.

Pour approfondir cette caractérisation morphologique, nous avons mené une étude statistique portant sur la morphologie des granules. Nous avons utilisé pour cela un système de microscopie optique couplé à une analyse d'image (II.1.1.2.1).

Nous allons nous intéresser, dans notre étude, à deux paramètres physiques à savoir le diamètre de cercle équivalent et la sphéricité. Le premier descripteur va nous permettre de confirmer la représentativité de notre échantillon en le comparant aux courbes obtenues en granulométrie laser. Le second descripteur retenu, la sphéricité, est important car il peut

expliquer certaines différences obtenues lors des étapes de stockage et/ou de transport où la poudre est tantôt statique tantôt en écoulement.

Au niveau de l'analyse d'image, le traitement est réduit à son strict minimum. En effet l'accumulation de filtres entraîne une altération de l'image et fausse les données réelles.

La bonne concordance avec les résultats obtenus par granulométrie laser, traduits en termes de distribution en nombre du DCE (Diamètre du Cercle Équivalent) pour une particule (Figure II-22) permet de confirmer la validité des résultats de microscopie optique.

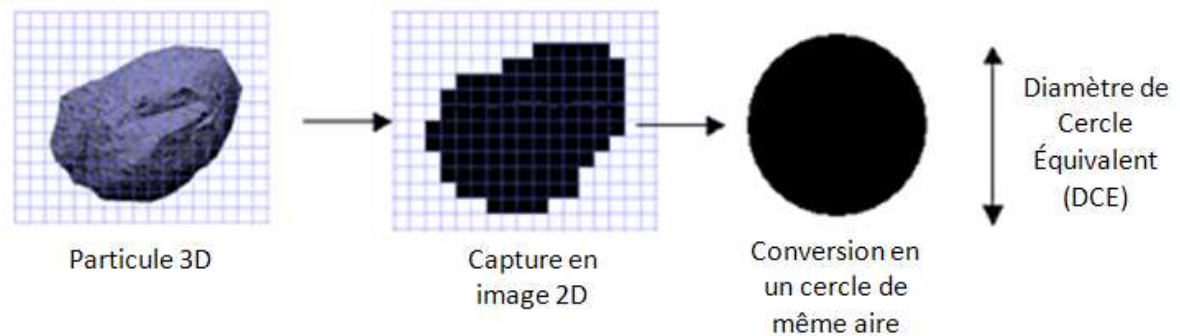


Figure II-21 : Mesure du Diamètre de Cercle Équivalent

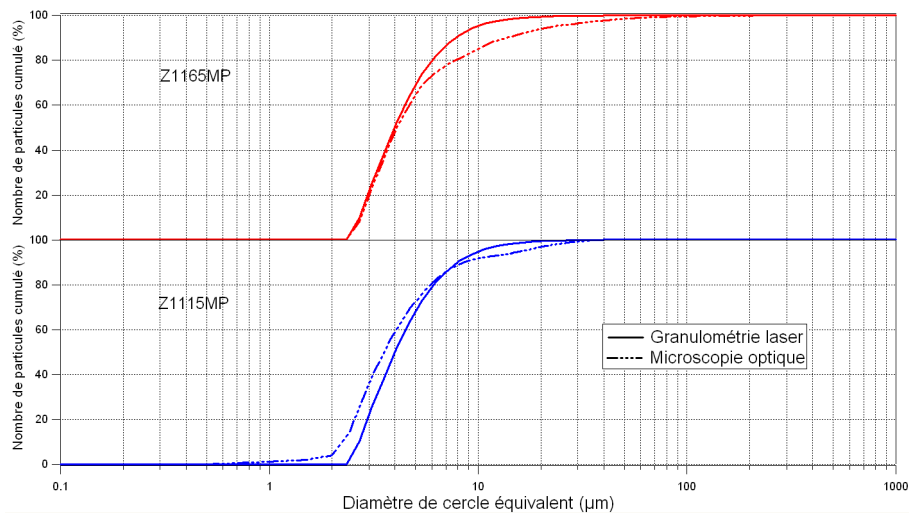


Figure II-22 : Comparaison du DCE obtenu par microscopie optique et par granulométrie laser

La forme des granules a une importance non négligeable dans les milieux granulaires car elle peut modifier leur aptitude à l'écoulement. Nous avons donc choisi d'étudier la sphéricité. La Figure II-23 permet de comprendre qualitativement la définition de la sphéricité. Ce paramètre est calculé par le logiciel AnalySIS (Olympus) en utilisant les moments centraux (II.7).

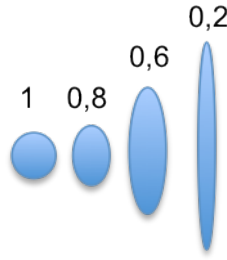


Figure II-23 : Paramètre de sphéricité

$$\text{Sphéricité} = \frac{(M_{xx} + M_{yy}) - (4M_{xy}^2 + (M_{yy} - M_{xx})^2)^{0,5}}{(M_{xx} + M_{yy}) + (4M_{xy}^2 + (M_{yy} - M_{xx})^2)^{0,5}} \quad \text{II-7}$$

Les résultats de sphéricité pour les silices Z1115MP et Z1165MP sont présentés sur la Figure II-24.

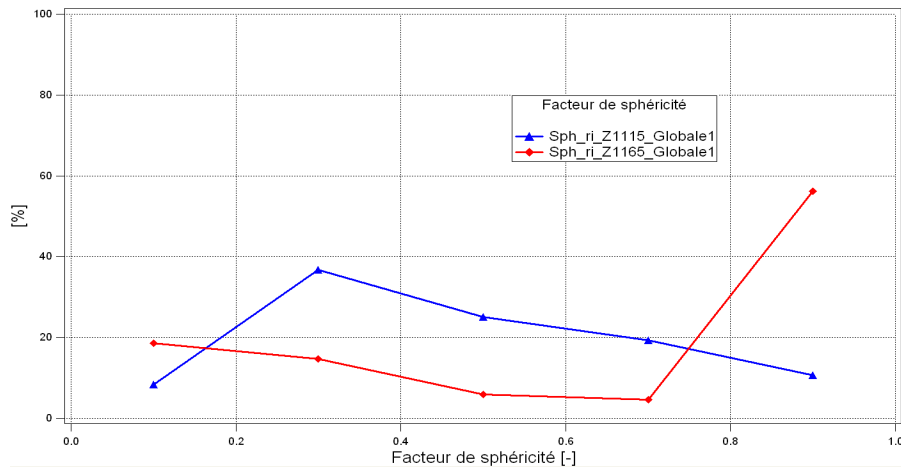


Figure II-24 : Courbes de distribution de sphéricité pour les silices Z1115MP et Z1165MP

Il est à remarquer que les valeurs obtenues correspondent à une moyenne réalisée sur la mesure d'environ 80 000 particules.

En s'intéressant à ce paramètre, nous avons pu remarquer que la Z1165MP est composée de particules plus sphériques que la Z1115MP. La silice Z1115MP est en effet majoritairement composée de granules présentant un facteur de sphéricité compris entre 0.2 et 0.4. Ce sont des granules plus irréguliers. Ceci provient d'une présence élevée de fragments au sein de la Z1115MP.

Les deux silices industrielles se différencient par leur surface spécifique, 110 m<sup>2</sup>/g pour la Z1115MP et 160 m<sup>2</sup>/g pour la Z1165MP. Elles possèdent un diamètre médian et une largeur de distribution en taille quasi-identiques. Enfin, une première idée de la forme de ces granules a pu être établie au moyen d'images de microscopie et de l'étude du paramètre de sphéricité.

Ceci nous a permis d'observer une meilleure sphéricité de la Z1165MP. En revanche la silice Z1115MP se présente sous la forme de granules plus irréguliers qui est assimilable à des fragments de granule ce qui traduit une aptitude plus grande de la silice Z1115MP à se fragmenter.

Les distributions granulométriques des particules présentent une fourchette de taille assez étendue (de 3 à 900  $\mu\text{m}$ ). Dans le but d'étudier l'influence de la taille des particules sur leur morphologie, un tamisage a été effectué. Il a permis de séparer le produit en cinq fractions différentes (Inférieure à 75  $\mu\text{m}$ , 75-125  $\mu\text{m}$ , 125-200  $\mu\text{m}$ , 200-250  $\mu\text{m}$  et supérieure à 250  $\mu\text{m}$ ). Pour éviter une fragmentation des granules, le tamisage a été effectué avec des conditions les plus douces possibles (Cf. II.1.2.1) au moyen d'une tamiseuse AS200 de Retsch.

Le tamisage nous a permis d'évaluer la proportion de chaque fraction au sein de chacune des silices industrielles. La Figure II-25 indique le pourcentage massique de chacune des fractions composant les silices Z1115MP et Z1165MP.

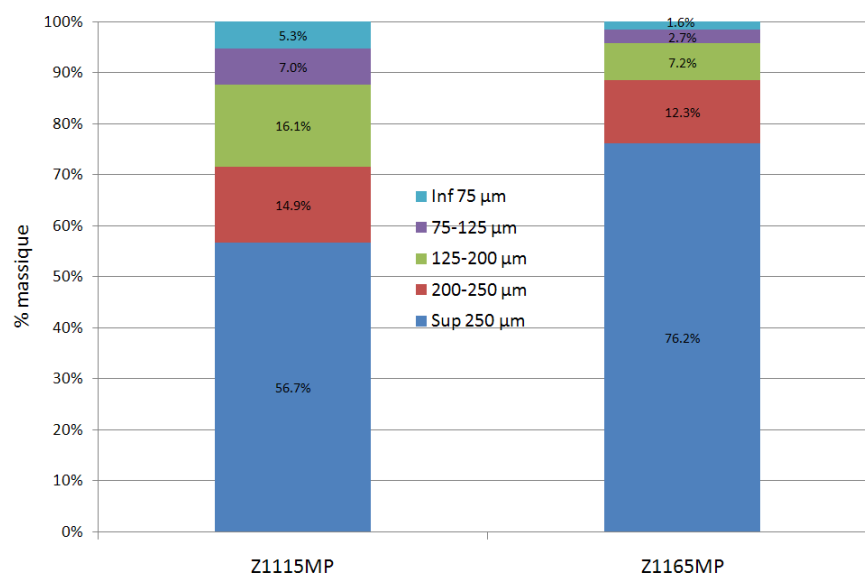


Figure II-25 : Fraction massique de chacune des classes granulométriques pour les silices Z1115MP et Z1165MP

Nous pouvons noter une présence beaucoup plus importante d'éléments de taille supérieure à 250  $\mu\text{m}$ , et moins d'éléments de taille inférieure à 75  $\mu\text{m}$ , au sein de la silice Z1165MP.

Il est possible de s'assurer de la bonne réalisation de l'étape de tamisage en comparant les résultats du tamisage aux courbes cumulées obtenues par granulométrie laser.



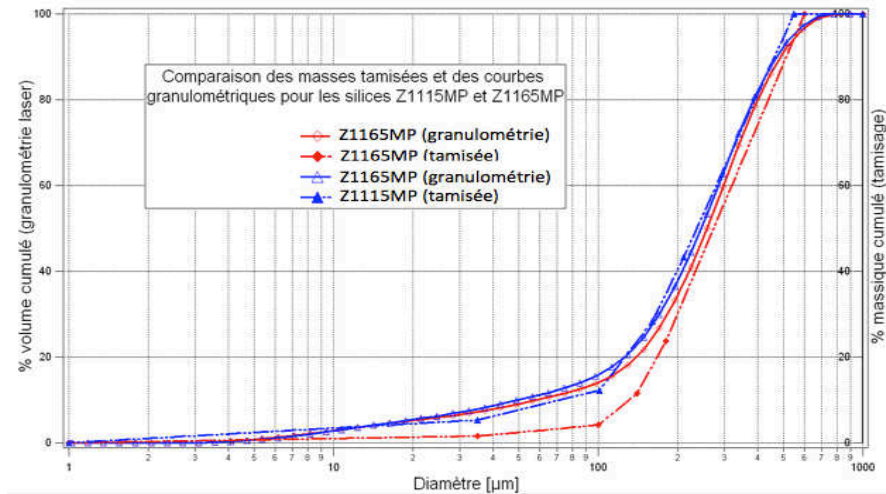


Figure II-26 : Superposition des fractions massiques après tamisage et des distributions granulométriques en cumulé

Bien que la dispersion en taille soit très étendue pour les 5 classes du tamisage par rapport aux classes de tailles beaucoup plus étroites obtenues par granulométrie laser, nous obtenons des résultats proches pour la silice Z1115MP. Un décalage plus important apparaît pour la silice Z1165MP avec plus de granules fins mesurés par granulométrie laser.

Les premières données issues du tamisage vont nous permettre de pondérer nos résultats par un coefficient représentatif de la quantité de granules présente dans chacune des populations. Il est intéressant d'approfondir cette étude sur les différentes fractions granulométriques en se penchant sur leur morphologie. Le Tableau II-2 expose des clichés de microscopie électronique à balayage pour les cinq fractions des deux silices industrielles.

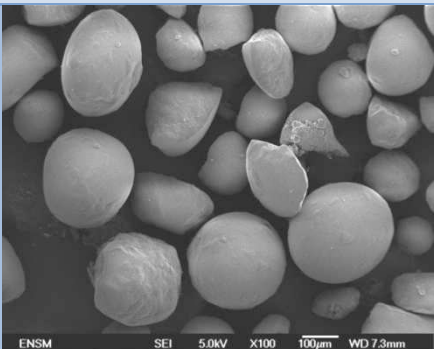
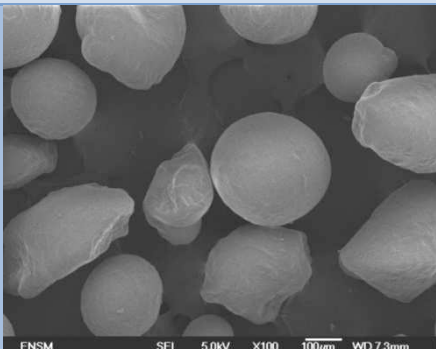
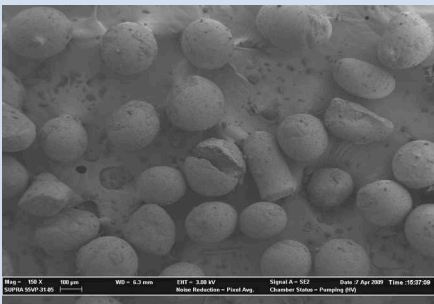
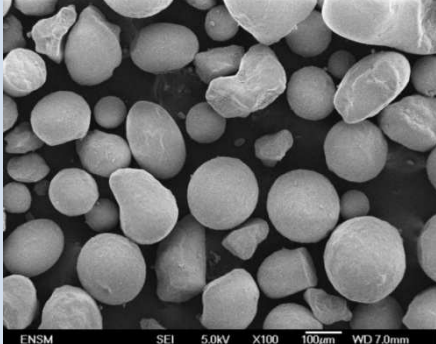
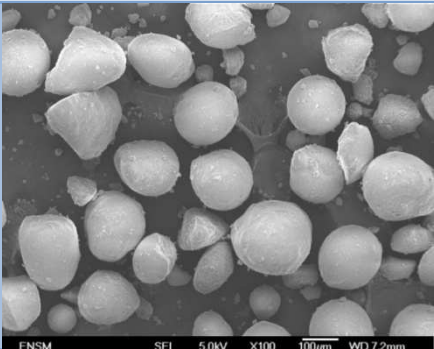
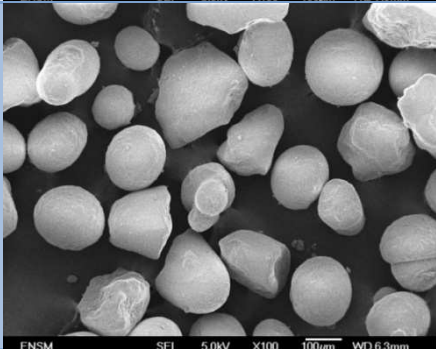
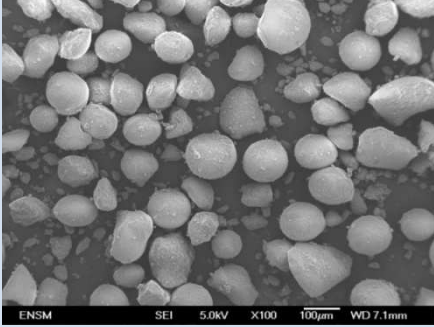
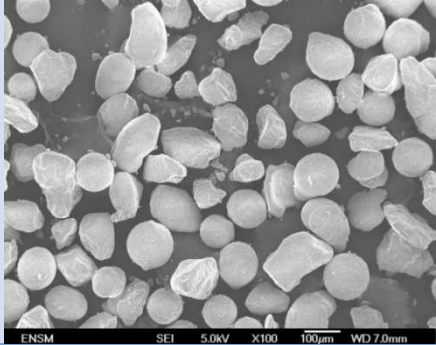
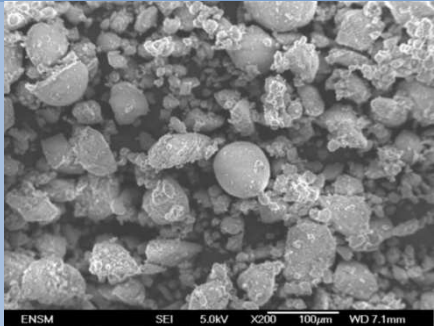
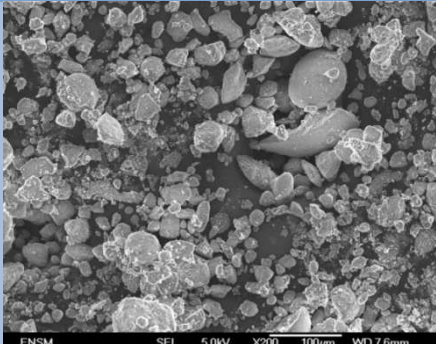
Fraction	Z1115MP	Z1165MP
Sup 250 X 100		
200-250 µm X 100		
125-200 µm X 100		
75-125 µm X 100		
Inf 75 µm X 200		

Tableau II-2 : Clichés MEB-FEG des différentes fractions granulométriques

Nous constatons que les fractions de faible taille sont composées majoritairement de fragments et non de granules entiers. Ceci est confirmé par les analyses de sphéricité présentées Figure II-27 et Figure II-28. En effet, nous retrouvons sur ces figures que les particules de taille inférieure à  $75\ \mu\text{m}$  présentent une proportion d'élément avec une sphéricité comprise entre 0 et 0,4 qui n'est pas négligeable. Cette fraction correspond à des fragments de granules.

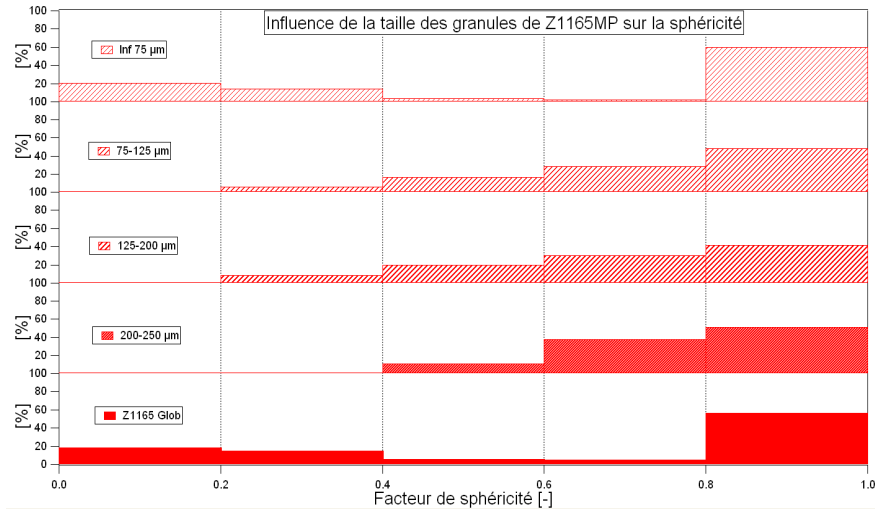


Figure II-27 : Influence de la taille des granules de Z1165MP sur la sphéricité

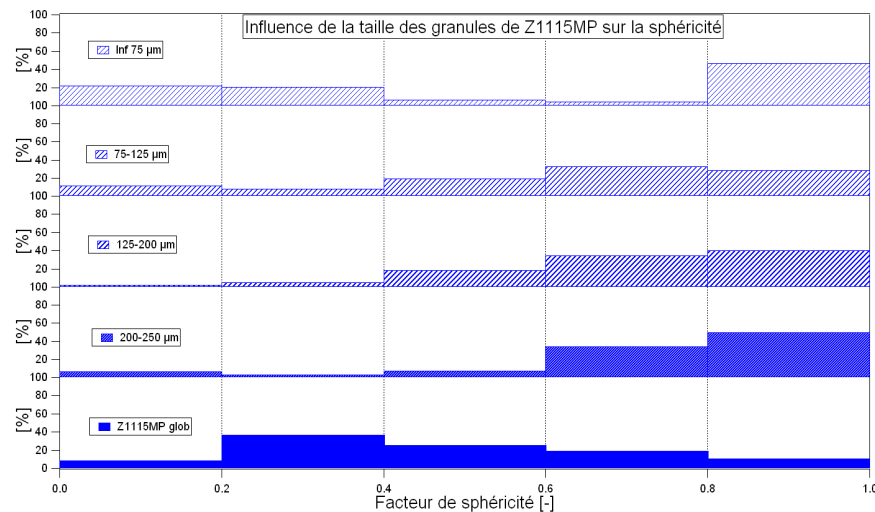


Figure II-28 : Influence de la taille des granules de Z1115MP sur la sphéricité

### Les particules fines

Nous avons remarqué précédemment, grâce au tamisage, une présence non négligeable de particules de faibles tailles (inférieure à  $75\ \mu\text{m}$ ). La présence de telles particules n'est pas toujours souhaitable. En effet, ces particules vont très facilement pouvoir se mettre en suspension dans l'air. Ceci peut rendre plus difficile la bonne maîtrise du procédé, mais également créer de la poussière dans les ateliers, avec un impact éventuel sur la santé comme

cela est montré par Buzea (Buzea 2007). Pour ces différentes raisons, la présence de particules de faible taille dans les lots est à éviter.

Nous avons pu évaluer la proportion de particules fines (diamètre inférieur à  $10\ \mu\text{m}$ ) au sein des silices globales au moyen du dispositif ELPI (Cf. II.1.2.6). Cette technique nous a permis de classer les particules dans douze tranches de taille comprises entre  $7\ \text{nm}$  et  $10\ \mu\text{m}$ . Une évaluation de la proportion a pu être faite. Les silices Z1165MP et Z1115MP présentent 1 % de particules fines. Enfin, les résultats complets obtenus par cette technique sont présentés en masse et en nombre sur la Figure II-29.

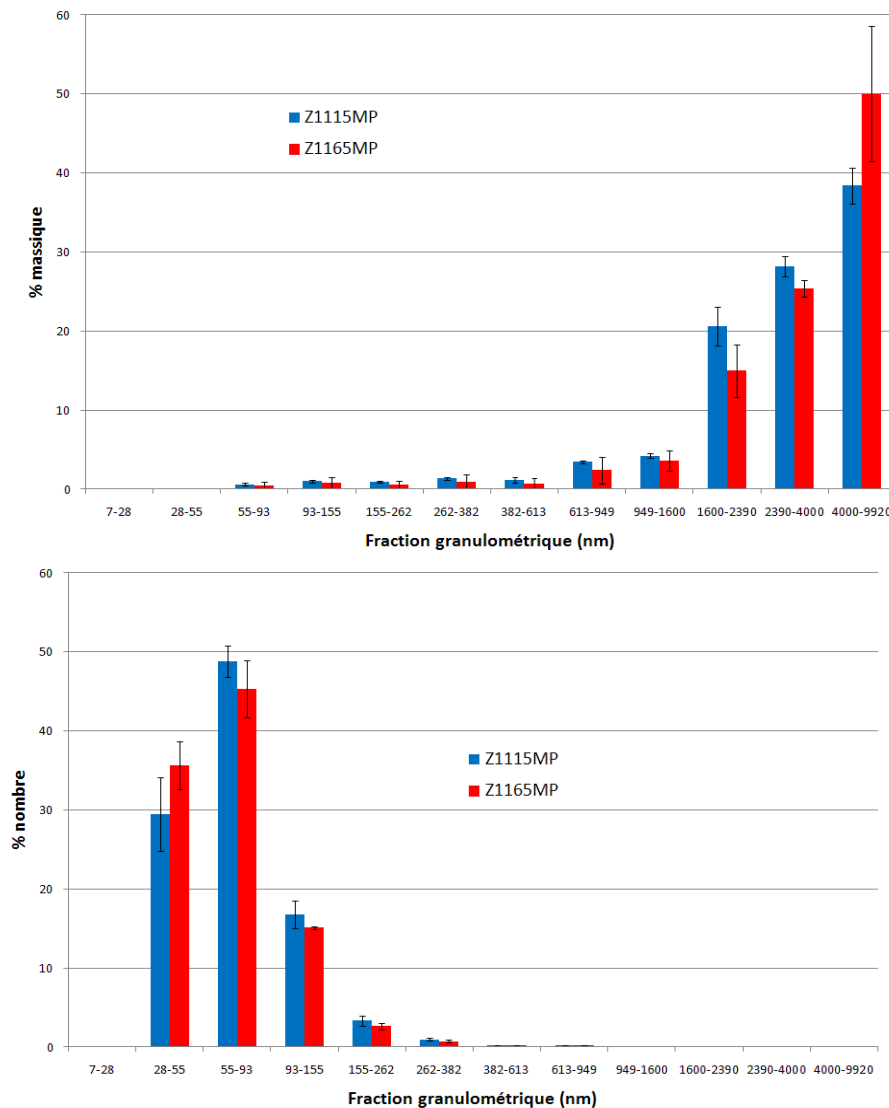


Figure II-29 : Proportion de particules fines en masse et en nombre au sein des silices Z1115MP et Z1165MP

Cette étude portant sur des fractions granulométriques des deux silices industrielles a permis à la fois de quantifier chacune des fractions mais également de mettre en avant une différence de forme au travers du paramètre de sphéricité. Les deux silices sont composées en grande partie de particules de taille supérieure à 200 micromètres. Les granules de silice Z1115MP sont moins sphériques que ceux de Z1165MP. Enfin, la quantification de particules fines au sein de ces deux silices a dévoilé une proportion de fines de l'ordre de 1%.

### *II.3.1.2. Aptitude des silices à s'écouler*

La capacité d'écoulement des substances se présentant sous forme de granules est un paramètre très important lors de leur utilisation dans une formulation. En effet, une poudre qui aura tendance à s'écouler facilement permettra d'avoir une bonne reproductibilité des paramètres d'alimentation, d'où une quantité de poudre très proche d'une formulation à l'autre.

Pour quantifier l'aptitude des poudres à s'écouler, deux paramètres peuvent être utilisés. Le premier permet de décrire une phase statique du procédé : le stockage. Lors de cette étape, la poudre est comprimée par les couches supérieures et le milieu granulaire va se réorganiser. Le second correspond à une phase dynamique de la poudre ou elle va s'écouler comme par exemple en sortie de silos.

#### **Phase statique**

Ce premier paramètre caractérise l'aptitude à la compression d'un lit de poudre. Il consiste à comprimer un volume connu de poudre au moyen d'un piston qui descend lentement (Cf. II.1.4.1). Le test de compression permet de simuler les stockages de poudre dans les silos industriels ou lors du transport.

Les résultats de la compression des silices Z1115MP et Z1165MP sont présentées sur la Figure II-30.

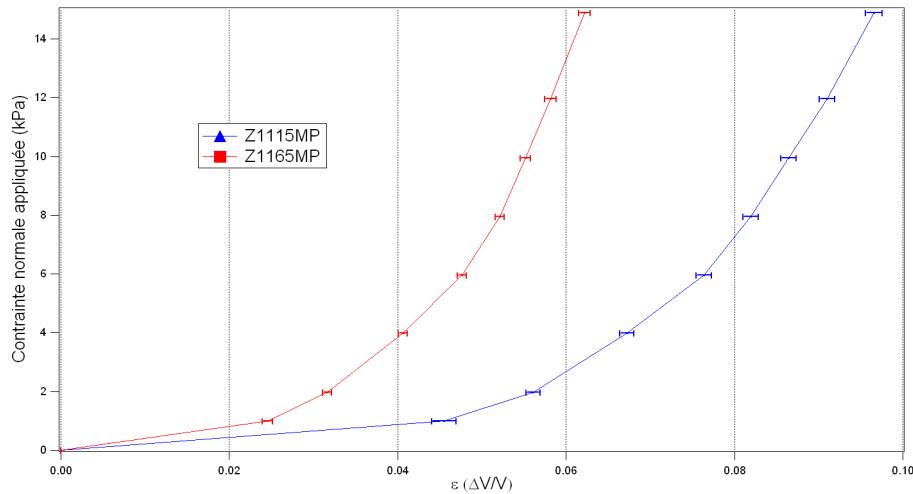


Figure II-30 : Courbes de contrainte-déformation d'un lit de Z1165MP et de Z1115MP

Il est possible de noter la plus grande compressibilité de la Z1115MP par rapport à la Z1165MP. Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer cette différence de compressibilité.

- ✓ La première considère que les granules se fragmentent. Ceci n'est pas le cas au niveau de nos échantillons car, en répétant la mesure sur le même échantillon, les courbes sont similaires comme l'attestent les barres d'erreur très faibles présentées sur la Figure II-30.

- ✓ La seconde hypothèse est le réarrangement des granules au sein du milieu granulaire. La compressibilité est alors liée à la morphologie des grains. Ceci peut-être corrélé avec les résultats précédents de sphéricité. En effet, la silice Z1165MP est beaucoup plus sphérique, elle se comprime plus facilement. En revanche, la Z1115MP qui présente une forme de grains assez variée est beaucoup moins compressible. Cette seconde hypothèse semble donc être la plus adaptée dans notre cas.

L'étude réalisée sur des fractions granulométriques permet dans un premier temps de retrouver la tendance observée Figure II-30 à savoir que la Z1165MP se comprime mieux que la Z1115MP. Dans un second temps, l'influence de la taille des granules est à remarquer. La compressibilité diminue lorsque la taille des granules augmente (Figure II-31).

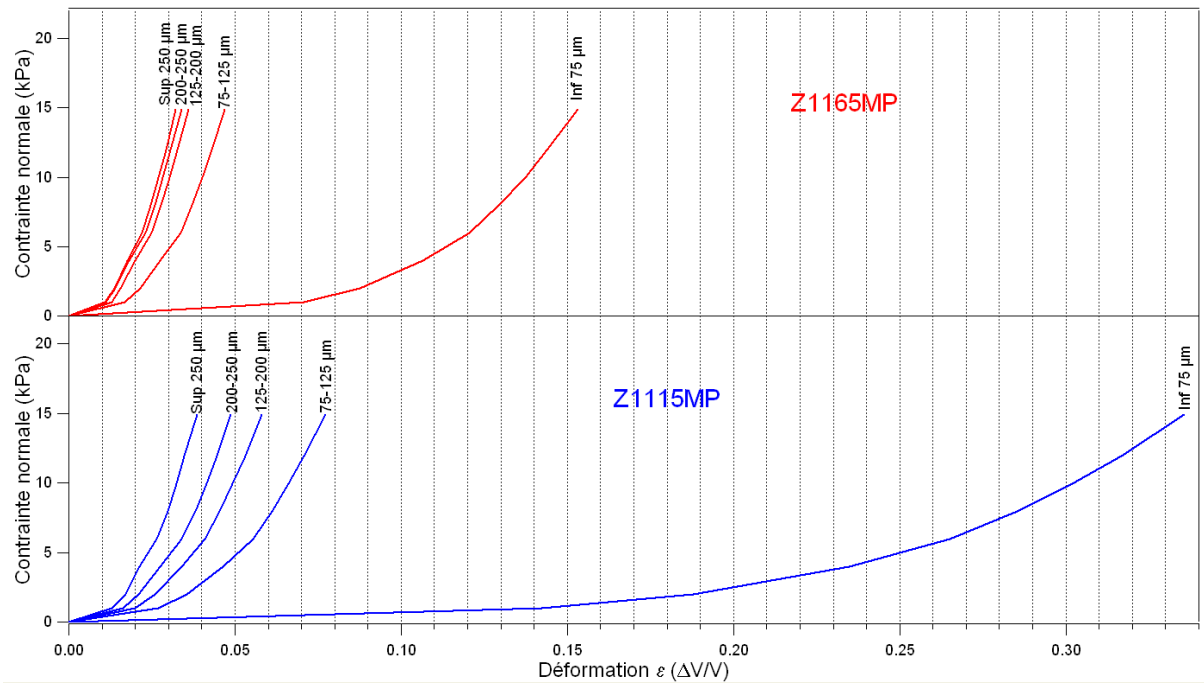


Figure II-31 : Compression de fractions granulométriques de silice Z1115MP et Z1165MP

### Phase dynamique

Le test Flodex (Cf. II.1.4.3) a été effectué sur les silices Z1115MP et Z1165MP, les diamètres critiques et une estimation de la force de friction (Cf. I.3.5.1) ont été reportés dans le Tableau II-3.

	Z1115MP	Z1165MP
Diamètre critique du trou (mm)	8	4
Friction grain-grain (N/m <sup>2</sup> ) (Eq I-19)	0,22	0,11

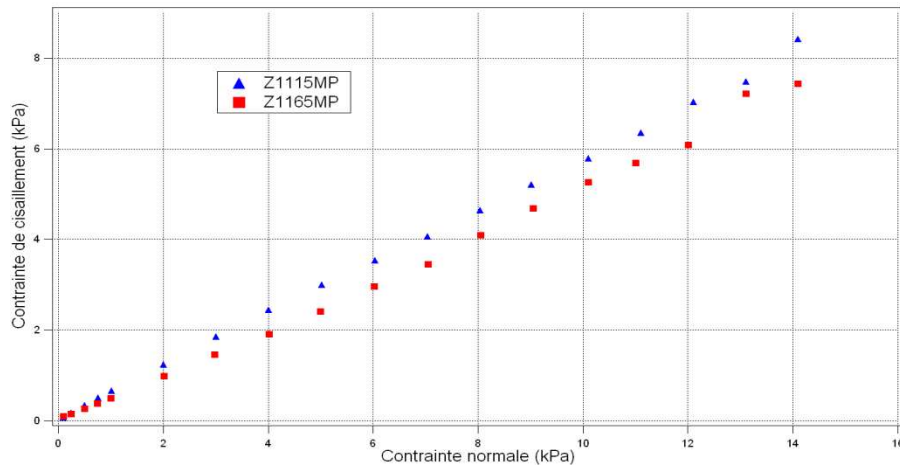
Tableau II-3 : Diamètre critique d'écoulement obtenu par le test Flodex

Nous pouvons constater au travers de ces diamètres critiques une différence importante de coulabilité entre les deux silices industrielles. La silice Z1165MP possède une meilleure coulabilité que la Z1115MP. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus grâce au test de compression.

Afin d'approfondir cette étude de coulabilité, des essais ont été réalisés au moyen d'un rhéomètre à poudre (FT4 de Freeman Technology). Ce test a consisté en une étude de cisaillement d'un lit de poudre (Cf. II.1.4.2). La Figure II-32 présente les résultats des deux silices industrielles sous la forme de courbes représentant la contrainte de cisaillement en



fonction de la contrainte normale appliquée. Chaque droite obtenue marque la limite d'écoulement de la poudre (Cf. I.3.4.2).



*Figure II-32 : Contrainte de cisaillement en fonction de la contrainte normale des silices Z1115MP et Z1165MP*

Il est possible, au moyen de ces courbes, de retirer plusieurs informations, qui sont regroupées dans le Tableau II-4 :

- ✓ L'ordonnée à l'origine des droites correspond à la cohésion apparente de la poudre. Elle est très faible pour les deux silices
- ✓ La pente des droites est liée, comme il a été possible de le voir au Chapitre I, à l'angle de talus et par conséquent à la coulabilité du lit de poudre.

Paramètre	Donnée	Z1115MP	Z1165MP
Cohésion apparente	Ordonnée à l'origine (Pa)	83	15
Friction grain-grain	Angle de friction (°)	29,6	26,2

*Tableau II-4 : Paramètres de coulabilité du test de cisaillement*

Une cohésion apparente beaucoup plus élevée apparaît donc pour la silice Z1115MP par rapport à la Z1165MP. Ce test permet également de confirmer la moins bonne coulabilité de la silice Z1115MP. En effet, une moins bonne coulabilité a aussi été mise en évidence pour cette silice Z1115MP avec la valeur de l'angle de friction. Cet angle est plus important pour la silice Z1115MP ce qui traduit une moins bonne coulabilité de cette silice. Ces résultats sont en accord avec le test Flodex effectué précédemment.

Nous avons caractérisé l'aptitude à l'écoulement des silices Z1115MP et Z1165MP. Une moins bonne coulabilité et une cohésion apparente plus importante de la Z1115MP ont été



mises en évidence et quantifiées. Ces caractéristiques sont imputées à la morphologie plus anguleuse (car plus fragmentée) des granules de silice Z1115MP.

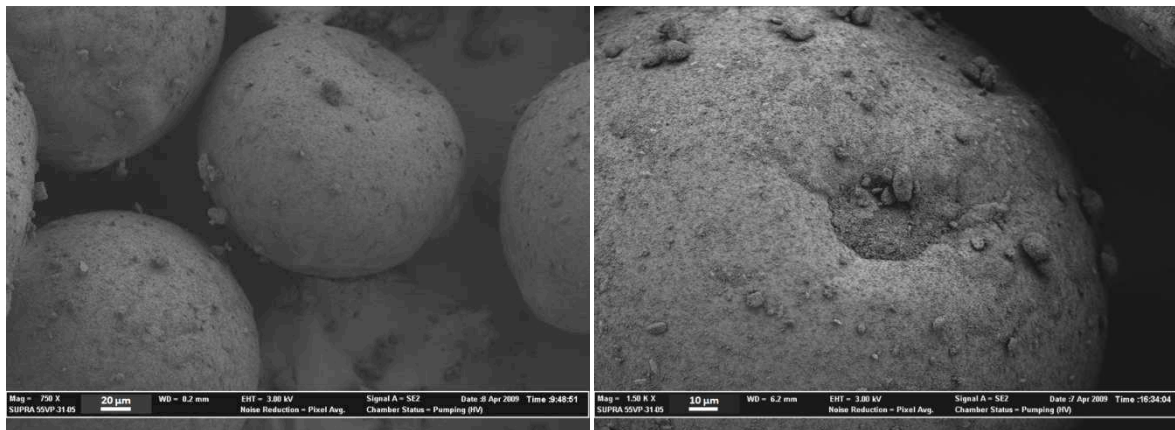
### **II.3.2. Étude sur un granule pour les silices Z1115MP et Z1165MP**

Après une première étude réalisée sur un ensemble de granules, nous allons approfondir nos investigations en nous intéressant d'un peu plus près au granule. Nous allons procéder pour cela en deux étapes. Nous ferons successivement une analyse de la surface externe puis de la structure interne d'un granule.

#### **II.3.2.1. Étude morphologique**

##### **II.3.2.1.1. Caractérisation de la surface externe**

L'analyse de la surface externe des granules constitue une partie importante pour la compréhension de la fragmentation des granules, qui sera étudiée au Chapitre III.



*Figure II-33 : Clichés MEB-FEG de microbilles Z1115MP (à gauche), et Z1165MP (à droite)*

Les clichés MEB-FEG mettent en évidence, une rugosité superficielle importante avec de nombreuses particules collées. Il est à noter la présence d'une cheminée, d'environ 50  $\mu\text{m}$  de diamètre, partiellement obturée par de petites particules. Cette cheminée semble donner accès à l'intérieur du granule. L'origine de cette cheminée est liée à la méthode de séchage employée : l'atomisation.

Des images avec un fort grossissement de la surface externe permettent d'observer cette rugosité.

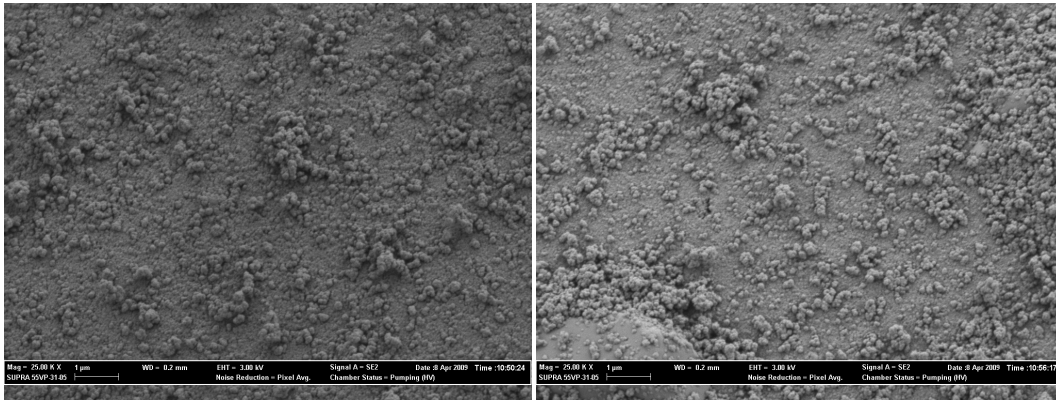


Figure II-34 : Clichés MEB-FEG de la surface externe de microbilles Z1115MP (en gauche), Z1165MP (à droite)

Une analyse plus fine de la surface externe (Figure II-34) permet de voir la présence d'agrégats de faible taille ( $\sim 100$  nm) sur les silices industrielles ce qui donne à cette surface un aspect rugueux.

Enfin une observation plus fine (grossissement  $\times 100\,000$ ) (Figure II-35) permet de discerner l'empilement des particules primaires (environ 20 nm).

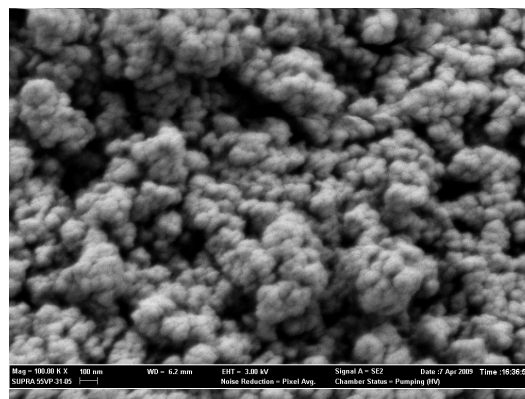


Figure II-35 : cliché MEB FEG de la surface externe de microbille Z1165MP

A l'échelle du granule, des fissures apparaissent à la surface. Ces fissures sont des zones sensibles de la structure de l'agglomérat. Ce sont des zones par lesquelles la fragmentation va pouvoir se propager (Figure II-36). Plusieurs explications peuvent être avancées quant à la l'origine de ces fissures. La première serait l'existence de contraintes mécaniques dues au fort gradient de température durant l'atomisation et le séchage. La seconde serait des contraintes (compression, chocs...) exercées lors de la manutention et du transport.



Figure II-36 : Image MEB FEG de la surface externe d'un granule de silice Z1165MP

Enfin, une étude par microscopie électronique à balayage de la zone superficielle a permis de remarquer, sur un fragment de granule, une différence de morphologie entre l'intérieur et la zone superficielle du granule. Cette zone plus dense fait 3-4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (Figure II-37). Handscomb (Handscomb 2009) explique la formation de cette enveloppe par une saturation de la surface de la goutte initiale lors du séchage par atomisation. De son côté, Persello (Persello 2011) explique la formation de cette croûte par une sursaturation et une précipitation des sels dissous qui vont migrer à la surface lors du séchage par atomisation et ainsi former cette zone plus dense.

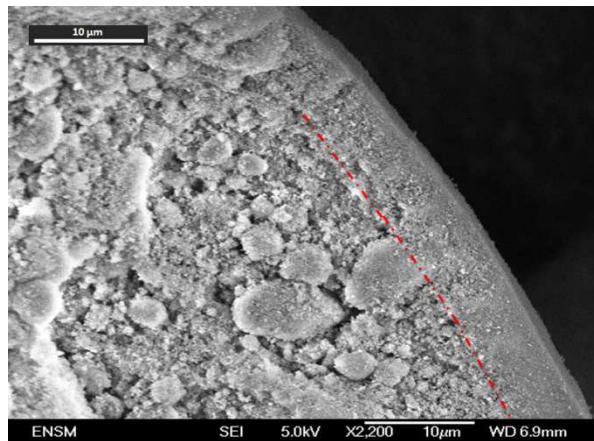


Figure II-37 : Image MEB-FEG de Z1165MP

Cette croûte n'est pas toujours observable sur les granules. La présence de cette croûte est un paramètre à ne pas négliger lors de l'étude de la fragmentation des granules, dans le Chapitre III. Elle peut en effet constituer une carapace qu'il sera nécessaire de rompre avant de pouvoir disperser la partie interne du granule. Il est donc intéressant d'estimer la dureté de cette croûte. Pour cela, plusieurs investigations ont été menées :

La première étude a été réalisée au moyen d'un microscope à force atomique (AFM). Les courbes de force obtenues pour des granules de silice Z1115MP et Z1165MP, nous ont permis d'accéder, en utilisant le modèle de Doerner et Nix, aux valeurs de dureté en surface (Tableau II-5).

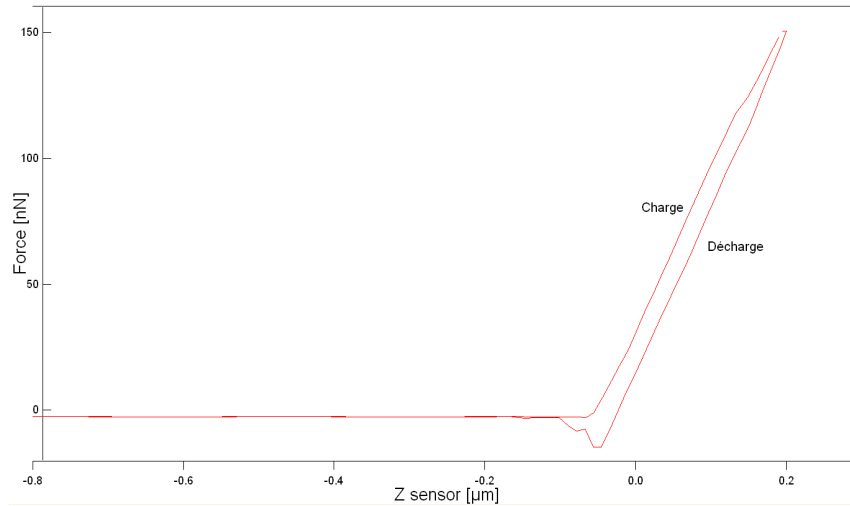


Figure II-38 : Courbes de forces par AFM de silice Z1165MP

	Dureté (N/m <sup>2</sup> ) Taille granules : 200-250 μm	Taille du poinçon (μm)
Z1165MP	3,3±1,5	0,37±0,2
Z1115MP	1,3±0,9	0,35±0,2

Tableau II-5 : Dureté des micropertes de silices Z1115MP et Z1165MP

La dureté superficielle de granule de Z1165MP apparaît donc plus importante que celle de la Z1115MP.

Une étude a également été réalisée par Boudimbou (Boudimbou 2011) au moyen d'un nano-indenteur. Il a tout d'abord mis en évidence un comportement similaire pour les deux silices à savoir un comportement élastique puis une rupture. Une différence apparaît au niveau de la contrainte de rupture qui est beaucoup plus faible pour la silice Z1115MP (Tableau II-6). Ceci est en accord avec la présence d'une croûte plus dure pour la Z1165MP.

	<p>Contrainte de rupture (N/m)</p> <p>Taille granules : 200 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>CEMEF/EMP (Boudimbou 2011)</p>
Z1165MP	3,0 $\pm$ 0,1
Z1115MP	2,2 $\pm$ 0,1

Tableau II-6 : Contrainte de rupture des micropertes de silices Z1115MP et Z1165MP

Les deux techniques, microscopie à force atomique (sollicitation au moyen d'un poinçon) ou nano-indentation (sollicitation au moyen d'un piston), donnent des informations complémentaires quant au comportement physique des granules.

Cette étude est menée sur des granules de 200-250  $\mu\text{m}$ . Nous pouvons considérer qu'il existe une influence de la taille des granules sur leur dureté et leur contrainte de rupture.

La surface externe des granules présente une certaine rugosité due à la présence d'agrégats de faible taille collés en surface. Les clichés MEB de faciès de rupture révèlent une structure de type cœur-coquille pour une majorité des granules. Les autres granules possèdent une structure homogène. Toutefois, celle-ci n'est pas toujours observée. Enfin notre mesure par AFM a montré que la Z1165MP présente une dureté plus importante.

#### II.3.2.1.2. Caractérisation de la structure interne

L'image MEB de la Figure II-37 a permis d'avoir un premier aperçu de la structure interne d'un granule de silice. Nous remarquons la présence d'agrégats de taille inférieure à la dizaine de micromètres agglomérés les uns aux autres. Les fissures observées Figure II-36 ne sont pas uniquement superficielles, elles se propagent au cœur des granules, comme en témoignent les images obtenues par tomographie X (Figure II-39 et Figure II-40). Ces images permettent de voir la présence de fissures mais également de cavités au sein des particules de silice Z1165MP et Z1115MP. Ces fissures sont présentes au sein de la structure interne des microbilles avant sollicitation. Celles-ci peuvent résulter des étapes de manutention précédant la préparation de l'échantillon (manipulation des particules, contraintes exercées sur celle-ci lors du séchage de la colle utilisée pour la préparation de l'échantillon,...).

La Figure II-39 permet d'observer une différence de contraste entre l'intérieur de la particule et la zone superficielle (plus claire) qui suggère une différence de densité.

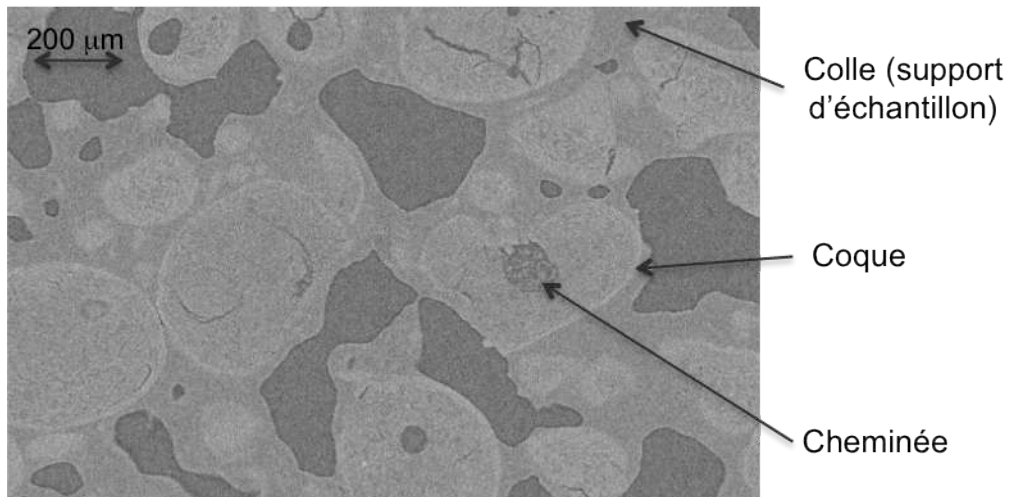


Figure II-39 : Coupe 2D ( $1.8 \times 1.2 \text{ mm}^2$ ) d'un amas de grains de silice en tomographie X de silice Z1165MP

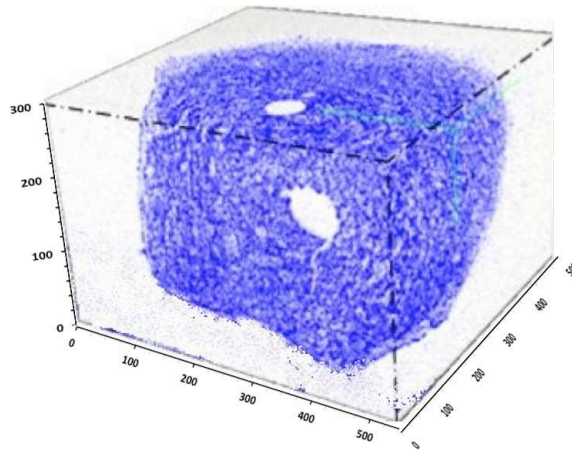
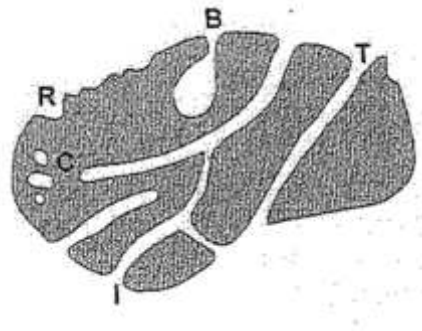


Figure II-40 : Image 3D en tomographie X d'un granule de silice Z1115MP

Ces premières analyses morphologiques mettent en évidence la présence d'une importante porosité des granules, qui sera quantifiée par la suite au moyen de la porosimétrie mercure.

La porosité correspond aux interstices présents au sein d'un matériau. Elles peuvent se présenter de différentes manières comme le suggère la Figure II-41.



B : pore en « bouteille »

C : pore fermée

I : pore interconnectée

R : rugosité

T : pore en « canaux »

Figure II-41 : Différents types de pores

Selon la taille des pores, nous pouvons distinguer :

- ✓ Les micropores :  $\phi_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$ 
  - Ultramicropores :  $\phi_{\text{pore}} < 0,8 \text{ nm}$
  - Supermicropores :  $0,8 \text{ nm} < \phi_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$
- ✓ Les mésopores :  $2 \text{ nm} < \phi_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$
- ✓ Les macropores :  $\phi_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$

L'analyse de la porosité met en évidence de nouvelles différences entre les silices Z1165MP et Z1115MP. En effet, les deux silices possèdent à la fois une taille moyenne de pore, et une largeur de distribution de taille de pore, différentes. La Z1165MP présente des pores de taille plus petite et plus homogène en comparaison à la Z1115MP (Figure II-40).

Pour un amas de sphère, le diamètre moyen des pores est environ égal au tiers du diamètre moyen des sphères. La transposition de cette corrélation aux résultats obtenus par porosimétrie Hg sur les silices Z1115MP et Z1165MP suggère l'existence d'objets dont la taille est de 150 nm pour la Z1115MP et de 70 nm pour la Z1165MP.

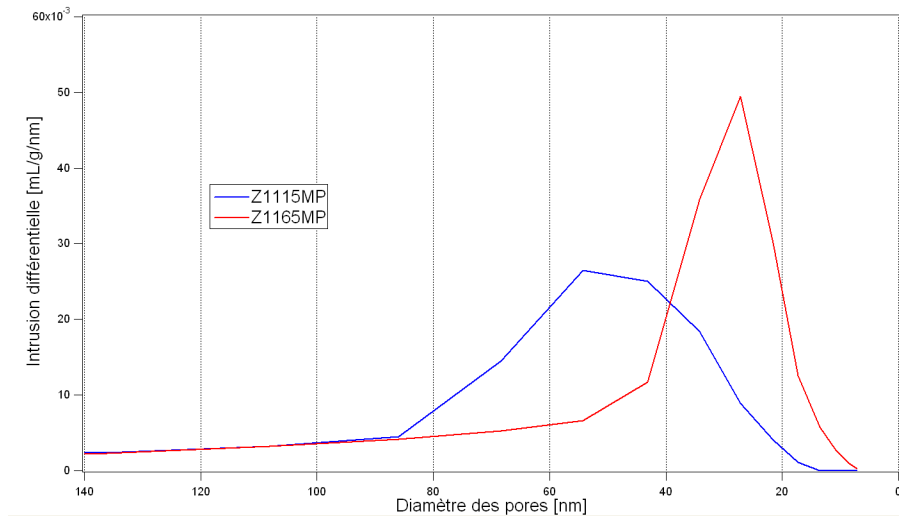


Figure II-42 : Distribution des tailles de pores mesurées par porosimétrie au mercure

Afin d'analyser plus en détails la porosité, on peut s'intéresser à l'allure des isothermes d'adsorption et de désorption ainsi que la forme des hystérèses obtenus par la méthode BET qui sont caractéristiques de la texture de l'adsorbant. Plusieurs classifications des isothermes existent. Dans la classification BDDT (Brunauer, Deming L., Deming W. et Teller), les isothermes d'adsorption physiques appartiennent à 5 types principaux (I, II, III, IV et V), un sixième type (VI) ayant été rajouté plus récemment.

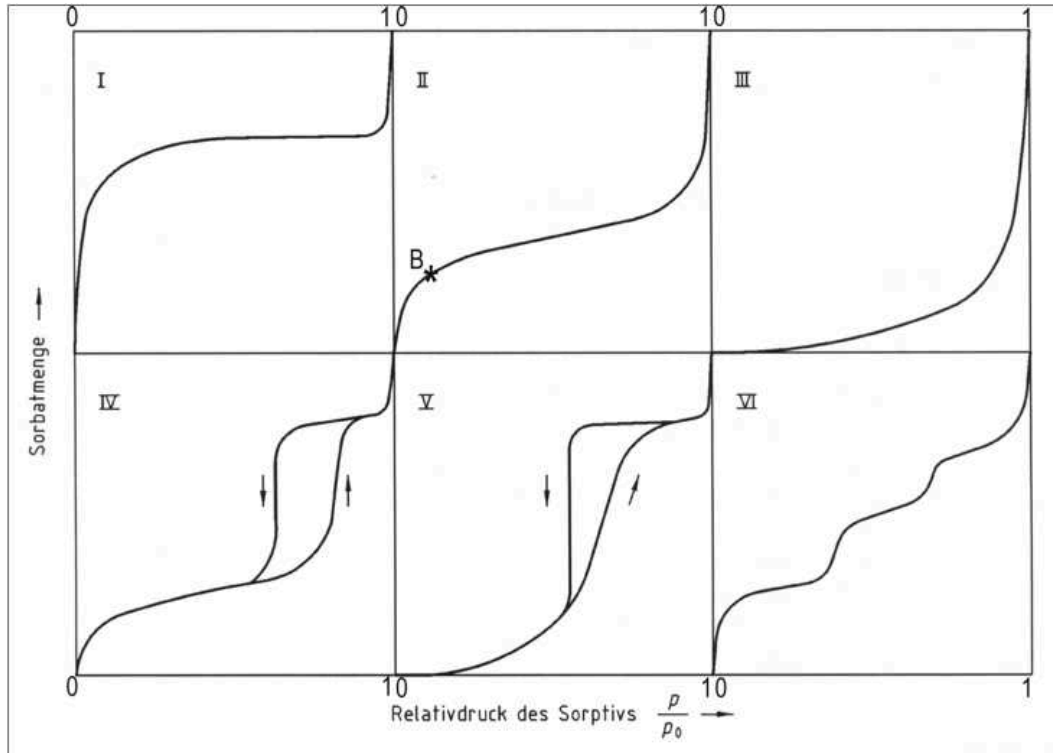


Figure II-43 : Classement des types d'isothermes selon l'IUPAC



Les isothermes d'adsorption et de désorption pour les silices Z1115MP et Z1165MP sont présentées sur la Figure II-44.

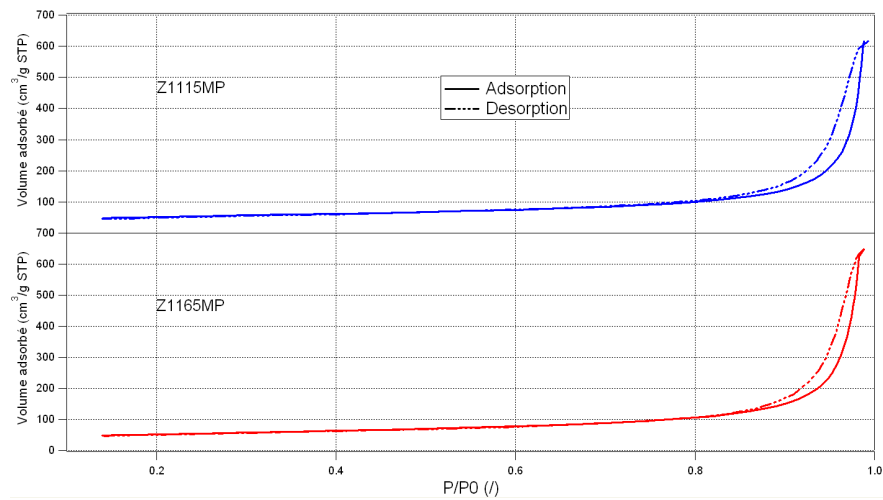


Figure II-44 : Isothermes d'adsorption désorption de Z1165MP

Les isothermes d'adsorption-désorption peuvent être associées à un type H2/E, caractéristique de solides constitués d'agglomérats de petites particules sphériques présentant de la porosité texturale inter-grains.

La surface des particules joue un rôle important lors de la réduction de taille des granules. Différents groupements chimiques sont présents en surface, principalement de l'eau physisorbée et des groupements silanols. Ces derniers peuvent être à l'origine de la cohésion entre agrégats.

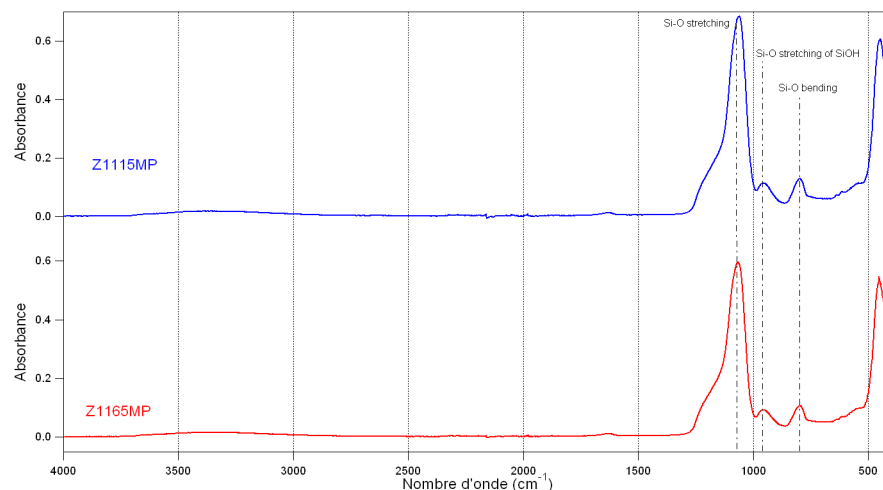


Figure II-45 : Spectre IR-ATR des silices Z1115MP et Z1165MP

La présence d'eau en surface peut être néfaste lors des étapes de mélangeage de la silice avec l'élastomère. En effet, l'eau physisorbée va être éliminée de la surface du granule et perturber le bon mélangeage (présence de vapeur d'eau dans les mélangeurs). Des travaux ont été réalisés afin de déterminer la température nécessaire pour éliminer l'eau physisorbée en surface de la silice. Celle-ci est délicate à évaluer car elle dépend grandement de la taille et de la morphologie des pores. De nombreux auteurs ont essayé de définir cette température. Iler (Iler 1979) a trouvé que les molécules d'eau étaient complètement éliminées à 150°C dans les conditions standards du laboratoire (sans préciser d'humidité relative). De Boer (Gregg 1967) a montré qu'à 120°C dans les mêmes conditions, toute l'eau physisorbée était déjà éliminée, mais qu'à 110°C la silice en retenait encore. Enfin, Okkerse (Zhuravlev 2000) estime que l'élimination de l'eau ne peut se faire à 120°C qu'en l'absence de micropores, sinon elle peut retenir l'eau jusqu'à 180°C. Notons que ces données doivent être examinées avec précaution car l'humidité relative n'est pas contrôlée.

Il a été possible de noter que de multiples températures de déshydratation avaient été suggérées dans la littérature. Celles-ci dépendent notamment des données physico-chimiques. Pour étudier l'évolution de la chimie de surface en fonction de la température, une étude par spectrométrie infrarouge (ATR) a été réalisée afin d'observer l'élimination de l'eau physisorbée mais également l'évolution des groupements hydroxyles en fonction de la température.

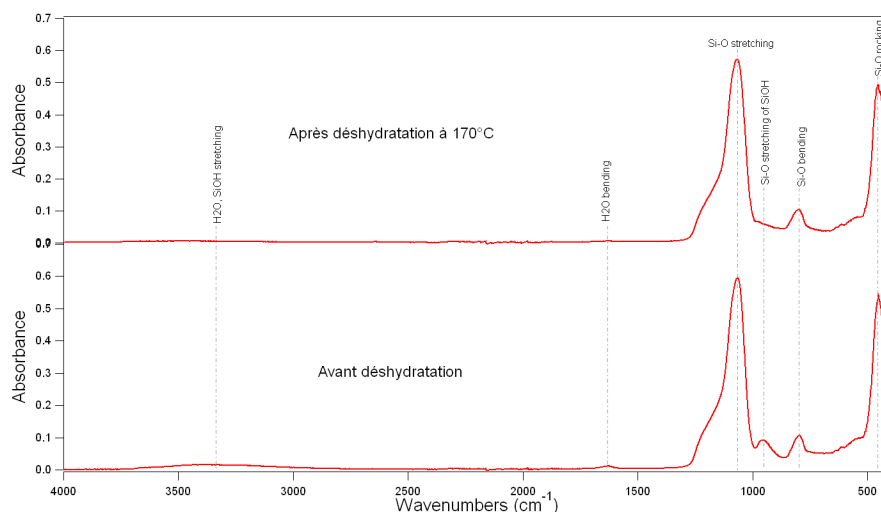


Figure II-46: Spectre infrarouge en mode ATR avant et après traitement thermique (Température=20°C, HR=60%, Humidité absolue=8,5 g d'eau par kg d'air sec) à 170°C de Z1165MP

Lors du chauffage, nous constatons sur la Figure II-46 une évolution du pic correspondant aux groupements hydroxyles (950  $\text{cm}^{-1}$ ). Après chauffage à 170°C pendant 2 heures, l'eau physisorbée (3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ ) semble avoir disparu ainsi que des groupements silanols (950

cm<sup>-1</sup>). De plus, des groupements siloxanes sont apparus (797 cm<sup>-1</sup>), ce qui confirmerait la disparition de groupements silanols.

Enfin, une analyse par spectroscopie de photoélectrons X a été menée dans le but de connaître plus précisément la composition chimique de ces granules de silice. La technique permet une analyse surfacique. Toutefois, dans le cas de particules élémentaires, étant donné la profondeur de pénétration du faisceau incident dans l'échantillon mais également la taille de l'échantillon, l'analyse XPS peut être considérée comme volumique et non plus uniquement surfacique. Il a été possible de détecter différents éléments à des proportions variables comme l'indique le Tableau II-7.

Silice	Si 2p	O 1s	C 1s	Na 1s
Z1115MP	41.44%	57.83%	/	0.73%
Z1165MP	40.59%	58.43%	0.68%	0.3%

Tableau II-7 : Proportion de Si, O, C et Na d'un échantillon de silice (en %)

On note des proportions similaires en silicium et oxygène pour les deux grades de silice. En revanche, la Z1115MP possède le double d'atomes de sodium. Ceux-ci proviennent probablement d'additifs ajoutés lors de la synthèse. Ces valeurs très faibles permettent de confirmer le bon déroulement de l'étape de lavage lors de la synthèse. Enfin, le carbone détecté pourrait être dû à la pollution par CO<sub>2</sub> présent dans l'air.

La structure interne des granules présente une porosité importante, de l'ordre de 80%. Des fissures ainsi que des cavités sont visibles sur les granules. Ces défauts peuvent-être des zones fragiles d'où la fragmentation pourra commencer à se propager lors d'une sollicitation.

Propriétés physico-chimiques des silices industrielles :

Mesure	Technique	Z1115MP	Z1165MP
Diamètre médian (d <sub>50</sub> , μm)	Granulométrie laser	282±2	279±2
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	BET	113.5±1.5	157.7±1.9
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Dosage CTAB (Cétyl Triméthyl Ammonium Bromide)	107	150

Masse volumique de la particule élémentaire (g/cm <sup>3</sup> )	Pycnométrie He	2.175±0.005	2.179±0.004
Diamètre des particules primaires (nm)	BET, Pycnométrie He	24	17
Humidité (2h/105°C, %)	ATG	7.6	6.5
Nombre de OH/nm <sup>2</sup>	ATG	8-10	6-8

*Tableau II-8 : Caractéristiques physico-chimiques des silices industrielles Z1115MP et Z1165MP. Mesures réalisées au LPMG, Rhodia et Michelin*

### II.3.3. Caractérisations des silices pilotes

Ce paragraphe est consacré à l'étude physico-chimique et morphologique des silices pilotes. Ces silices ont été préparées sur la base de la silice Z1165MP. Les modifications apportées sont faites par l'ajout d'additifs comme cela est présenté au paragraphe II.2.

#### II.3.3.1. Analyse morphologique

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage permettent de noter que les silices préparées sur la ligne pilote se présentent également sous forme de microperles. Toutefois, les clichés révèlent quelques différences entre les silices. Tout d'abord, au niveau de la surface externe des microperles, les granules présentent moins de petits agrégats collés en surface et apparaissent donc beaucoup plus lisses. De plus, la cheminée qui apparaissait bouchée par de petits agglomérats dans le cas des silices industrielles est, dans le cas de ces silices, totalement accessible. Cette constatation nous permet de différencier le procédé pilote du procédé industriel.

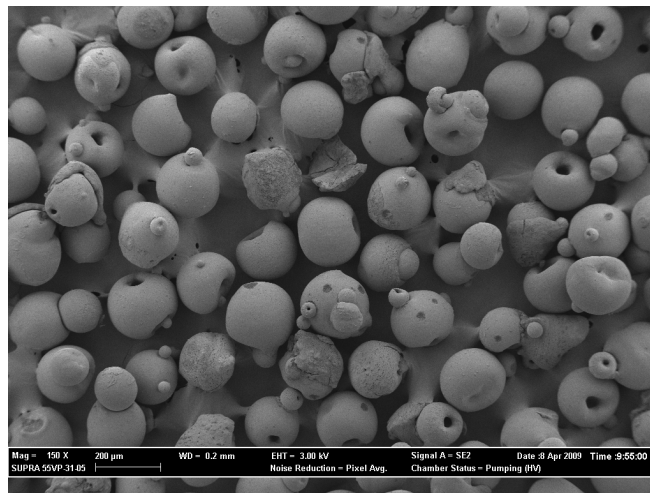


Figure II-47 : Image MEB-FEG d'un ensemble de granules de Sil 1

L'observation d'un fragment (demi-sphère) d'un granule de silice issue de la ligne pilote permet de mettre en évidence la présence de la cheminée donnant accès à une cavité. Ces images nous donnent également accès à la surface de la microperle et indiquent qu'il ne semble pas exister de réelle croûte en surface des granules. En effet, seul un film fin ( $<1 \mu\text{m}$ ) semble apparaître sur les clichés de la Figure II-48.

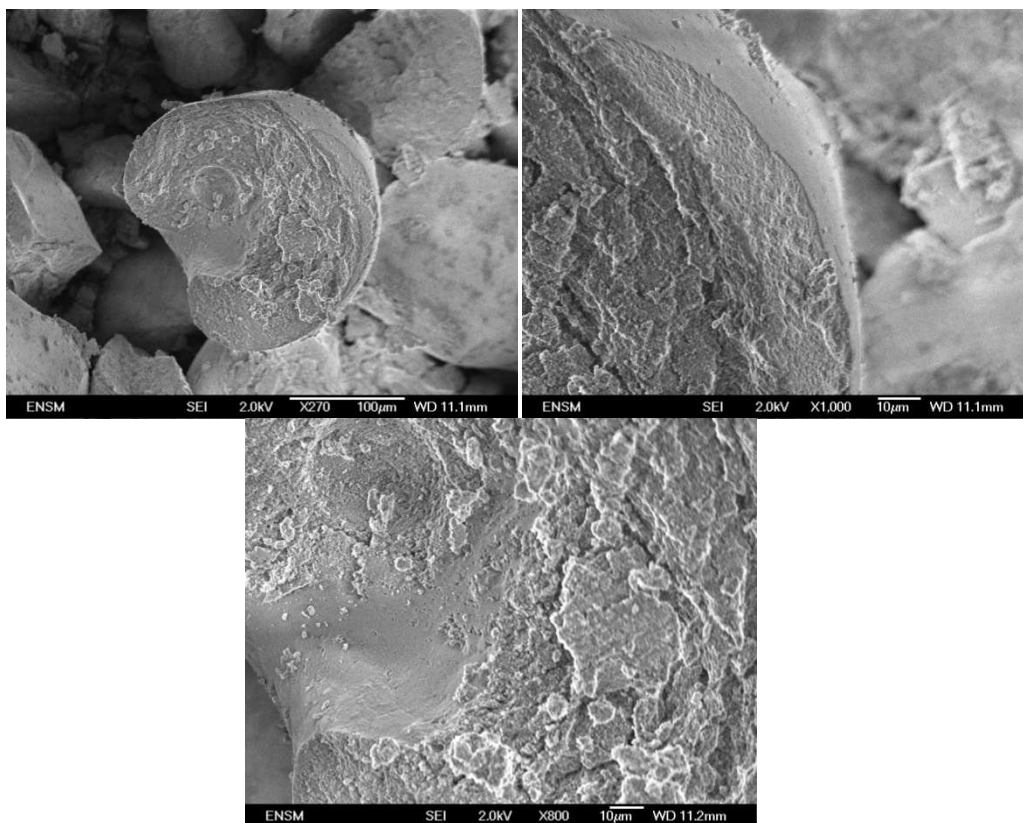


Figure II-48 : Image MEB-FEG d'un fragment de granules de Sil 1

### II.3.3.2. Analyse chimique

Une analyse chimique de la surface des granules a révélé la présence de petits cristaux. Ceux-ci ont été analysés au moyen d'une sonde EDS. Ils se révèlent être des cristaux de sulfate de sodium (Figure II-49).

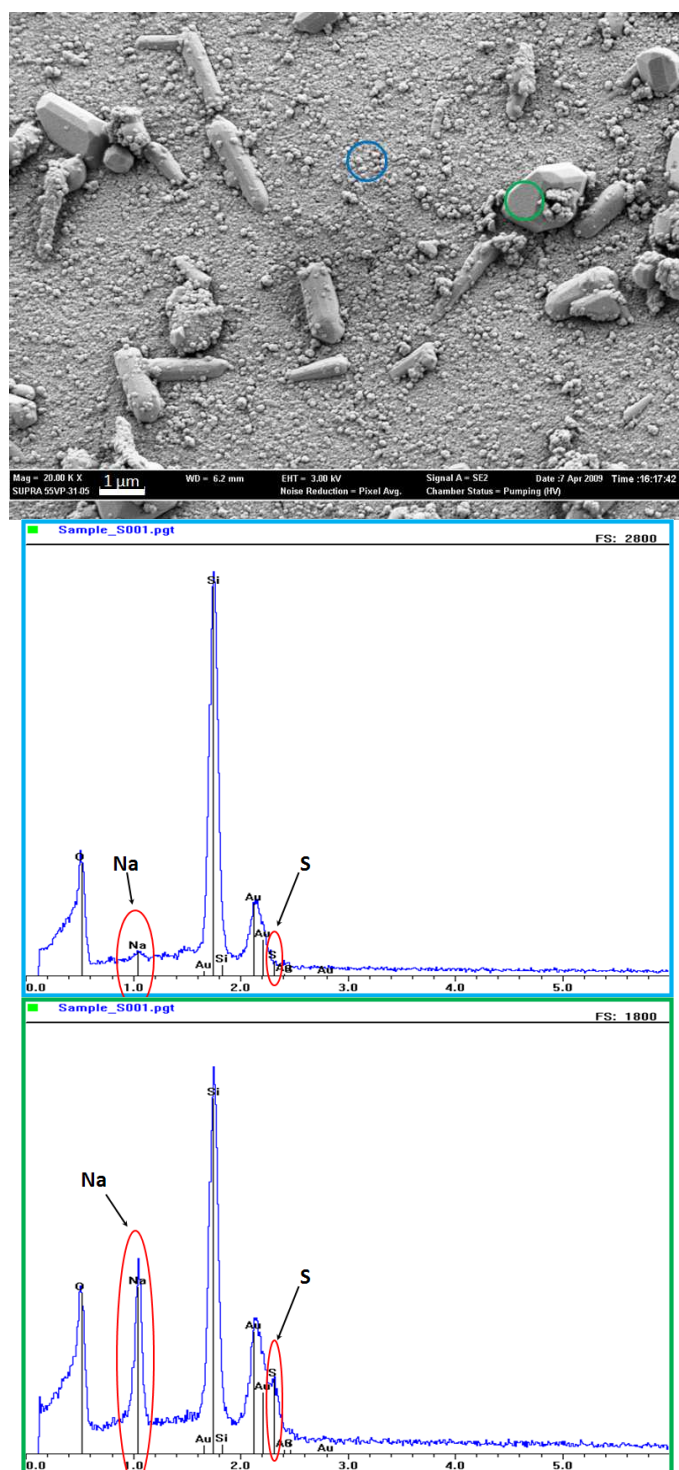


Figure II-49 : Image et analyse chimique des cristaux visibles en surface des silices tests

### II.3.3.3. *Récapitulatif des propriétés physico-chimiques des silices*

Les propriétés physico-chimiques des silices sont résumées dans le Tableau II–9. Elles sont comparées à la silice Z1165MP qui est la référence à l'échelle industrielle.

	Z1165MP	Sil 1	Sil 2	Sil 3	Sil 4	Sil 5	Sil 6	Sil 7	Sil 8
Aire spécifique (m <sup>2</sup> /g)	158±2	145±2	147±2	149±2	185±2	187±3	184±3	171±3	159±3
Diamètre médian (d <sub>50</sub> , µm)	279±2	239±2	237±2	237±2	255±2	241±2	278±2	232±2	261±2
Diamètre moyen des pores (nm)	29	26	27	27	29	29	28	30	29
Diamètre particules primaires (nm)	17	19	19	19	15	15	15	16	17
Nb OH/nm <sup>2</sup>	6-8	6-8	6-8	6-8	6-8	6-8	6-8	6-8	6-8

Tableau II–9 : Propriétés physico-chimiques des silices

Les silices tests présentent des surfaces spécifiques ainsi que des tailles de granules similaires à la Z1165MP, ce qui est en accord avec l'objectif initial pour ces silices. De même, le diamètre moyen des pores ainsi que la taille des particules primaires sont semblables. L'objectif qui a été de préparer des silices semblables à la Z1165MP à une échelle pilote a bien été rempli.



L'étude effectuée portant sur la caractérisation physico-chimique et morphologique de granules de silices a permis, dans un premier temps, de mettre en évidence des diamètres médians identiques et une forme sphérique. Il a été possible de noter, sur les silices, la présence d'une cheminée donnant accès à l'intérieur de la micropore. Cette cheminée est bouchée par la présence de petites particules dans le cas des silices industrielles. La surface des granules de Z1115MP et Z1165MP présente également des petits fragments en surface. La mesure de sphéricité effectuée indique la présence de particules plus anguleuses pour la silice Z1115MP. Ce qui a pu être interprété par une résistance aux chocs plus faible de cette silice. De plus, cet effet morphologique influence la compressibilité et la coulabilité des poudres. Effectivement, plus les granules seront sphériques et plus la compression sera rapide et la coulabilité facile. Il a également été noté la présence de fissures et de cavités sur les granules. Ces défauts peuvent être des zones fragiles d'où la fragmentation pourra commencer à se propager lors d'une sollicitation.

L'analyse plus approfondie réalisée sur les silices industrielles montre une différence importante d'aire spécifique, à savoir 110 m<sup>2</sup>/g pour la Z1115MP et 160 m<sup>2</sup>/g pour la Z1165MP. Ces deux silices possèdent une porosité d'environ 80%. L'analyse par microscopie électronique à balayage permet de constater la présence d'une croûte de 5-7 μm d'épaisseur sur la silice Z1165MP. La dureté de cette croûte a été mesurée par AFM. Elle confirme la présence d'une coquille plus dure sur la silice Z1165MP. Les mesures de contrainte à la rupture vont dans le même sens avec une contrainte nécessaire plus importante pour la silice Z1165MP.

Enfin, le travail mené sur des fractions granulométriques des silices industrielles a permis à la fois de quantifier chacune des fractions mais également de mettre en avant une différence de forme quantifiée par le paramètre de sphéricité. Les deux silices sont composées en grande partie de particules de taille supérieure à 200 micromètres. Les granules de silice Z1115MP sont moins sphériques que ceux de Z1165MP. Enfin, la quantification de particules fines (diamètre < 10 μm) au sein de ces deux silices a dévoilé une proportion de fines de l'ordre de 1%.

# Chapitre III. Caractérisation de la fragmentation de granules de silice

Ce chapitre va être consacré à l'étude du comportement de granules de silice lorsqu'ils sont soumis à une sollicitation mécanique. Nous commencerons ce chapitre en présentant les dispositifs employés. Puis nous passerons à l'analyse de nos échantillons lors d'une sollicitation dans l'air (impact sur paroi, lit fluidisé) puis nous étudierons le comportement de granules présent dans une suspension aqueuse soumise à des ultrasons. Enfin une comparaison sera effectuée avec ce qui a pu être observé dans des milieux élastomères.

## **III.1. Mise au point d'une méthodologie**

### **III.1.1. Dispositifs expérimentaux d'étude de la fragmentation dans l'air**

Dans l'air, selon la méthode de sollicitation, deux types de choc peuvent être envisagés, à savoir les chocs entre parois du récipient/agitateur et les granules ou les chocs entre granules. Les dispositifs présentés par la suite permettent de solliciter les granules en privilégiant un type de chocs. La concentration en poudre est également modifiable. La présentation des différents dispositifs et protocoles sera illustrée par des résultats obtenus avec la silice Z1165MP.

#### **III.1.1.1. Lit fluidisé**

Le premier dispositif utilisé est un test en lit fluidisé. Ce test consiste à mettre en mouvement un lit de poudre au moyen d'un flux d'air sec (80% N<sub>2</sub>, 20% O<sub>2</sub>). Pour ce faire, nous disposons d'un tube de verre alimenté à sa base par un jet d'air issu d'un très petit orifice (2 mm). Ce dispositif ne se veut pas représentatif des sollicitations subies par les particules lors du transport pneumatique. Il permet d'atteindre des vitesses d'air importantes et donc une fréquence de chocs élevé. Toutefois, le débit global n'est pas trop fort afin d'avoir une bonne recirculation de la poudre dans la colonne. L'extrémité supérieure de la colonne est équipée d'un filtre qui permet à la fois de conserver la poudre au sein du dispositif mais également d'empêcher l'aérosolisation de particules fines.

Lors du test, une dizaine de grammes de granules est disposée à la base de la colonne. Le flux d'air est mis en place, pour une durée variant de 1 à 8 min. La vitesse en fût vide est d'environ 53 mm/s. Après interruption du flux d'air, la poudre est récupérée et analysée par granulométrie laser afin d'observer l'évolution de taille des granules de silice.

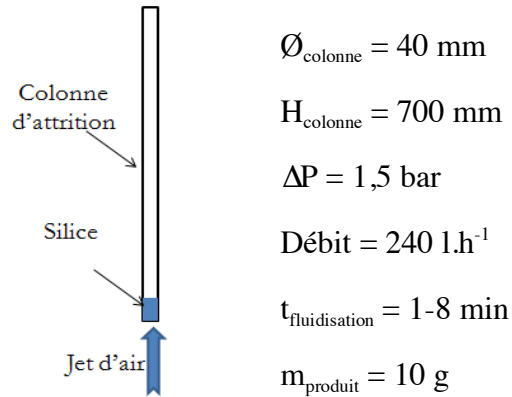


Figure III-1 : Dispositif de fragmentation par lit fluidisé

#### III.1.1.2. Impact sur paroi

Pour reproduire les chocs lors du transport pneumatique et mieux comprendre le comportement d'un granule, un test a été élaboré. Il consiste à faire circuler de la poudre dans un conduit cylindrique de 8 mm de diamètre et de longueur 350 mm sous une différence de pression (imposée par un Venturi) comprise entre 0 et 3 bars. Au niveau du Venturi, l'air est accéléré et communique aux granules en suspension une vitesse élevée. Lorsqu'ils arrivent au niveau du coude, ils s'écartent de la trajectoire de l'air et entrent en collision avec la paroi de la conduite. Les fragments des granules sont ensuite aspirés vers la cellule de mesure. Il est à noter que ce système est en réalité le dispositif de fragmentation intégré au granulomètre en voie sèche. Ce montage permet de réaliser une étude sur des milieux assez dilués c'est-à-dire pour des fractions volumiques de poudre dans le circuit d'environ 1 à 2%.

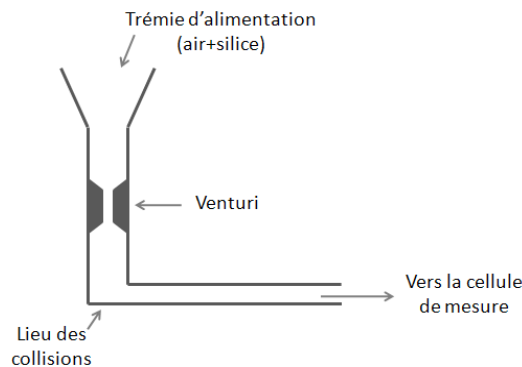


Figure III-2 : Dispositif de fragmentation par choc sur une paroi

Ce dispositif permet dans un même temps de réaliser la sollicitation mécanique et la mesure de la taille des fragments formés. De plus, grâce à la possibilité de faire varier la différence de pression, il est possible d'étudier l'influence de l'énergie cinétique avant impact sur la réduction de taille des granules.

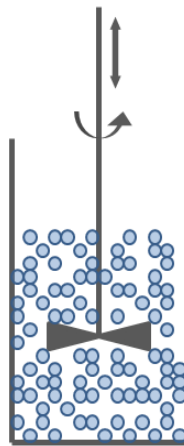
#### *III.1.1.3. Tests abandonnés*

D'autres tests ont été élaborés afin de caractériser la fragmentation de granules. Ceux-ci ont été en partie inspirés de la littérature. Ces systèmes n'ont toutefois pas été conservés. Nous allons essayer d'expliquer ici, en présentant les résultats obtenus avec la silice Z1165MP, les différentes raisons de ce choix.

##### *III.1.1.3.1. Hélice*

Le premier dispositif envisagé pour solliciter un milieu granulaire était constitué d'un agitateur mécanique équipé d'une hélice. Ce type de montage s'apparente à ceux mis en place par Bridgwater (Bridgwater 2007) pour étudier l'attrition.

Lors de notre étude, un montage au moyen d'une seule hélice a été utilisé. Le système permet, en plus d'un mouvement rotationnel, de réaliser un mouvement de translation sur toute la hauteur du lit de poudre (Figure III-3). L'hélice suit donc une trajectoire hélicoïdale lors de la descente du mobile (vitesse en translation : 40 mm/s en descente et 60 mm/s en montée, angle de l'hélice de 5° en descente et 3° en montée). Il en est de même lors de la montée. Chaque aller-retour de l'hélice dans la poudre constitue un cycle répété 200 fois (temps d'un cycle ~ 15 s). Le récipient contenant l'échantillon est cylindrique, de diamètre 25 mm, et contient environ 3 g de silice soit une épaisseur de lit de 20 mm. Ce système est monté sur le rhéomètre à poudre FT4 de Freeman Technology.



*Figure III-3 : Dispositif de fragmentation au moyen d'une hélice*

Il permet, notamment, d'enregistrer le couple nécessaire au mouvement de l'hélice et l'énergie dissipée lors d'un cycle (Énergie totale  $\sim 250$  mJ/cycle, couple  $\sim 220$  mN.m soit une puissance moyenne de  $800 \mu\text{W}$  et une puissance spécifique de  $30 \mu\text{W} \cdot \text{g}_{\text{SiO}_2}^{-1}$ ). Cette puissance dépend de la taille des granules et donc caractérise la fragmentation. De plus, ce test peut-être couplé avec une analyse par granulométrie laser.

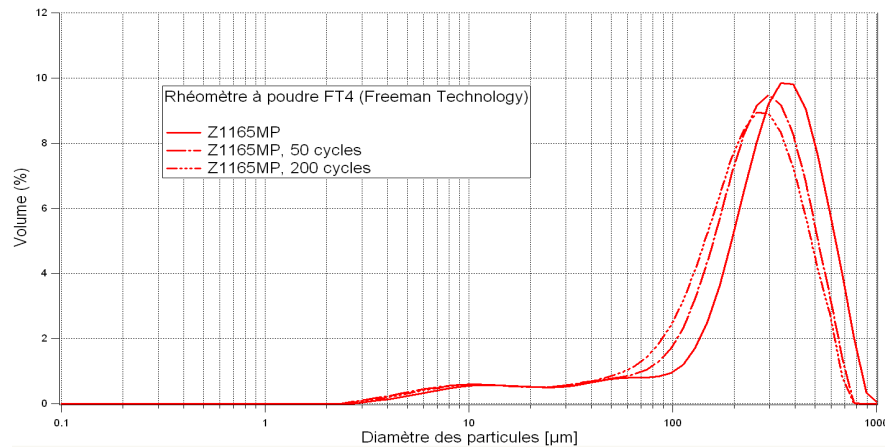


Figure III-4 : Distribution en taille des particules (PSD) avant et après sollicitation au moyen du rhéomètre à poudre FT4

Après 50 ou 200 cycles, nous pouvons constater, sur la Figure III-4, une légère variation de la taille des granules. Ceci est dû à leur attrition au cours de la sollicitation.

Une modification a été apportée avec l'installation d'une seconde hélice placée sur le même axe de rotation. Ce dispositif accroît la contrainte exercée sur les granules. Le sens de rotation des deux hélices est opposé. Plusieurs paramètres peuvent être ajustés comme la quantité de poudre (10 g) et les vitesses de rotation (jusqu'à 500 tr/min pour chaque hélice).

Ce dispositif artisanal est délicat à mettre en œuvre du fait du problème d'étanchéité à la base du récipient, au niveau de l'hélice. Ceci perturbe grandement la mesure car les particules les plus fines ont tendance à s'échapper par ce trou.

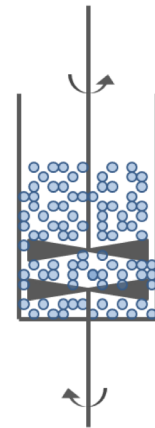


Figure III-5 : Montage de fragmentation à double hélice

Les résultats obtenus au moyen de ce montage sont présentés sur la Figure III-6.

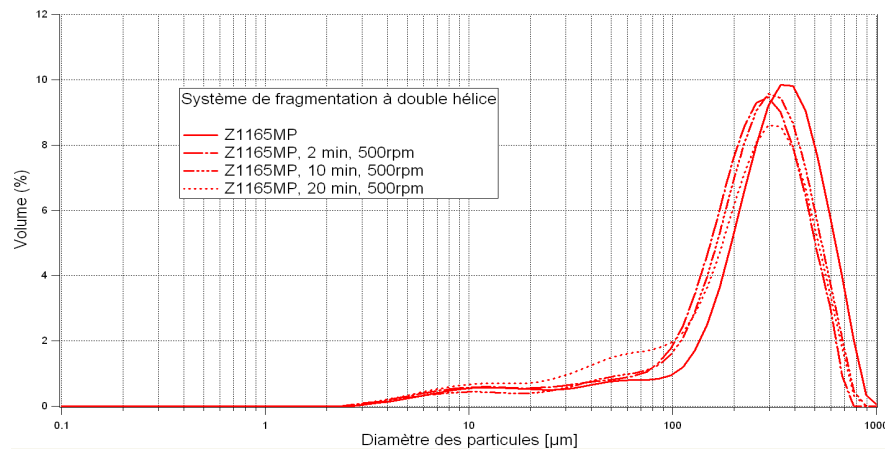


Figure III-6 : Distribution en taille des particules (PSD) avant et après sollicitation avec un système à double hélice

Les résultats indiquent une faible variation de la taille des granules avec la durée d'agitation. Toutefois il est possible de remarquer une incohérence entre les courbes obtenues après différents temps. Ceci peut être expliqué par

- Une inefficacité relative due à la présence de zones mortes (la poudre est à l'abri des chocs avec les pales).
- Un échantillonnage difficilement représentatif car le mélange n'est pas homogène.

Les difficultés rencontrées afin d'assurer l'étanchéité du récipient mais, également, des distributions faiblement modifiées après sollicitation sont les principales raisons qui nous ont incité à abandonner ce test.

#### III.1.1.3.2. Table vibrante

Nous avons essayé de solliciter la poudre de silice en la faisant vibrer. Pour cela, nous avons placé la poudre dans un récipient mis en mouvement par un pot vibrant électromagnétique. Lors des vibrations, les grains s'entrechoquent mais aussi heurtent les parois de la cuve, ce qui engendre leur fragmentation. Différents paramètres opératoires peuvent être modifiés tels que la fréquence de vibration, l'accélération, la durée. Lors de nos expériences, nous avons utilisé une cuve de base carrée (1 cm de côté) dans laquelle 2 g de silice ont été déposés. La sollicitation dure 1 heure à une fréquence de 50 Hz et une accélération de 4 g ( $4\text{ g}=39.2\text{ m/s}^2$ ). Les analyses granulométriques avant et après sollicitation sont présentées Figure III-7.

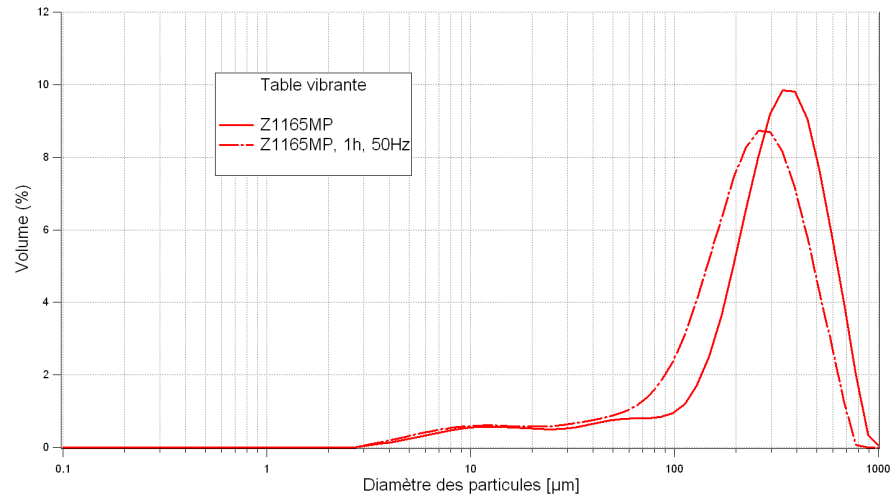


Figure III-7 : Distribution en taille des particules (PSD) avant et après sollicitation au moyen d'une table vibrante

Ce montage donne des résultats intéressants, mais nous avons choisi de l'éliminer car il ne permet pas d'effectuer des mesures granulométriques en continu et du niveau d'énergie trop faible pour fragmenter les granules inférieurs à 20  $\mu\text{m}$ .

Ce test s'avère toutefois très intéressant pour justifier les conditions « douces » choisies pour le tamisage de nos produits. Il est en effet possible de remarquer Figure III-7 une variation de la taille des granules uniquement en les faisant s'entrechoquer comme lors d'un tamisage.

D'autres montages ont été envisagés afin de faire vibrer un lit de poudre. Nous pouvons citer en particulier celui d'Utsumi (Utsumi 2001) qui a utilisé un voluménomètre à tassement (« tap-tap ») pour solliciter des granules.

#### III.1.1.3.3. Broyeur planétaire

Le broyage est une méthode qui peut être perçue comme extrême lorsque nous souhaitons étudier l'attrition de particules. Toutefois, l'utilisation d'un broyeur, avec les conditions les plus douces envisageables, permet une étude de la fragmentation.

Dans le cadre de notre étude, un broyeur planétaire Retsch PM400 est utilisé. Cet appareil permet de sélectionner une vitesse de rotation dans une fourchette comprise entre 30 et 400 tr/min ce qui associé au diamètre de 300 mm de la grande roue solaire, garantit un apport énergétique important. Nous avons pu faire varier plusieurs paramètres tels que le volume du récipient ( $V_{\text{récipient}}=125 \text{ mL}, 250 \text{ mL}$ ), la présence

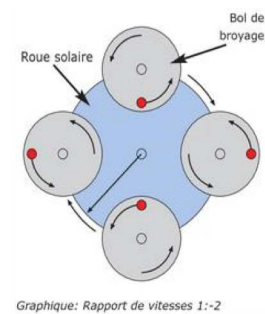


Figure III-8 : Système de rotation des bols et de la grande roue solaire d'un broyeur planétaire

de billes (aucune, 1 ou 5) ainsi que leur diamètre (5 mm ou 20 mm). Pour chaque test, nous disposons 20 mL de poudre dans le récipient.

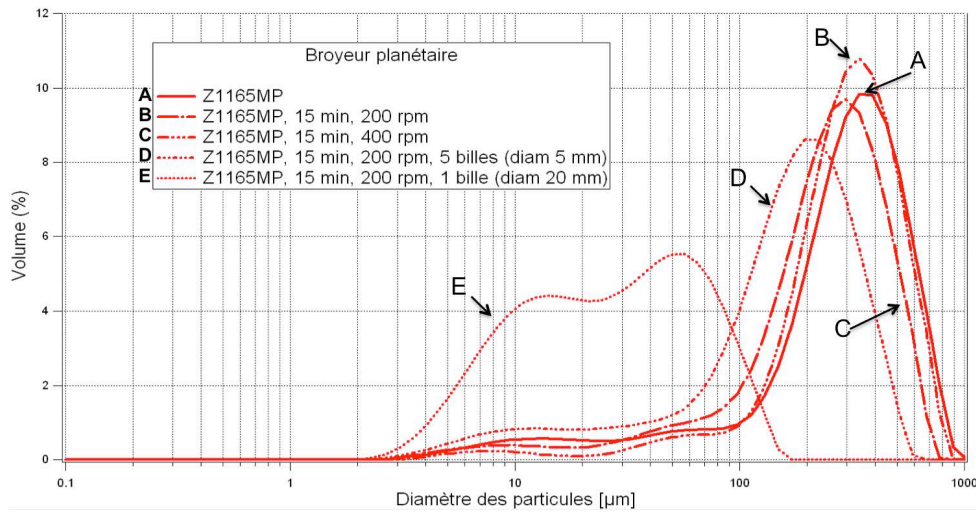


Figure III-9 : Distribution en taille des particules (PSD) avant et après 15 min de sollicitation à différentes vitesses (200 et 400 rpm) et avec ou sans billes

Les résultats de la sollicitation au moyen d'un broyeur planétaire mettent en évidence la fragmentation plus ou moins importante des granules. Nous avons fait varier dans un premier temps uniquement la vitesse de rotation des bols de 200 à 400 rpm en l'absence de billes de broyage. Aucune fragmentation ne semble apparaître. En effet, pour des vitesses trop élevées, les particules restent collées aux parois du bol et aucune sollicitation n'est exercée sur les grains, mise à part la force centrifuge. Par conséquent, afin de fragmenter les granules de silice, des billes en inox de différents diamètres et dans des proportions différentes ont été ajoutées. Dans un premier temps, l'ajout de 5 billes de diamètre 5 mm a permis de réaliser un broyage qui se traduit par une légère variation de la distribution en taille sur la Figure III-9. Par contre, l'utilisation d'une bille de diamètre plus gros (20 mm) engendre une sollicitation trop importante, nous réalisons à ce moment là le broyage des granules et non plus une sollicitation douce permettant l'étude de l'attrition.

#### III.1.1.3.4. Turbula

La fonction première d'un mélangeur Turbula à double cardans est d'homogénéiser des poudres de densité et granulométrie différentes. Dans le cadre de notre étude, nous avons légèrement détourné son usage de base et nous l'avons employé comme un système de sollicitation de granules. Lors de la mise en mouvement du Turbula, un

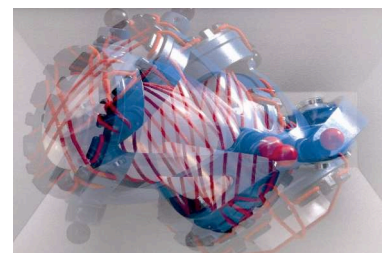


Figure III-10 : Turbula en mouvement



réceptier contenant la poudre est soumis à un mouvement tridimensionnel (rotation, translation et inversion). Lors de cette agitation, de nombreux chocs sont générés. Dans notre étude, nous avons fixé le temps d'agitation à 30 minutes. Une masse de 4 g de silice est initialement placée au sein de petits réceptiers (50 mL). Enfin, pour certains échantillons, des billes en inox (diamètre 5 ou 20 mm) sont disposées dans le réceptier. L'ajout d'un troisième corps permet d'accentuer la sollicitation. Les essais effectués sur la silice Z1165MP sont présentés Figure III-11.

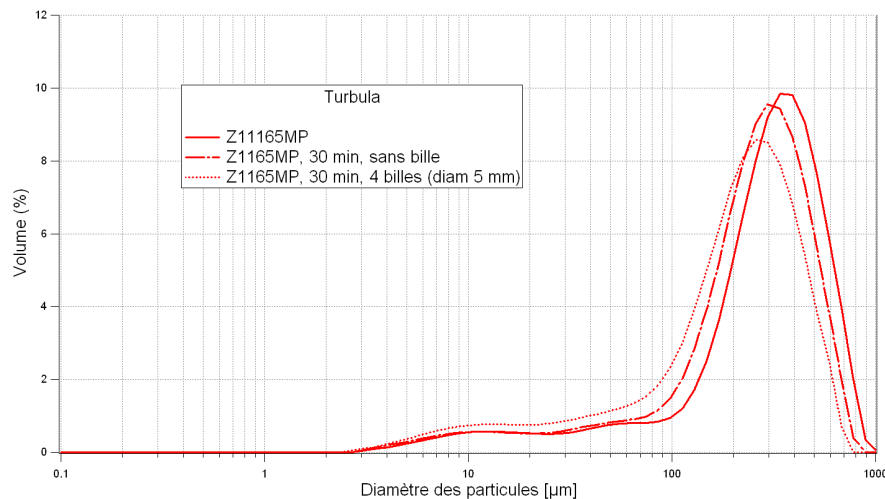


Figure III-11 : Distribution en taille des particules (PSD) avant et après sollicitation au moyen du Turbula

Les distributions en volume des tailles de particules (PSD) indiquent une légère diminution de la taille des granules après sollicitation au Turbula. Ce test permet d'observer une attrition des granules. Cependant, l'appareil ne nous permet pas de modifier les nombreux paramètres : seul le temps d'agitation peut être changé. Cette faible possibilité au niveau des paramètres de sollicitation nous a convaincus d'abandonner ce test.

#### **III.1.2. Dispositifs expérimentaux d'étude de la fragmentation dans l'eau**

Une étude a également été menée dans un milieu liquide. Ce type de milieu présente l'avantage de conserver en son sein les plus petits éléments formés : les fines ne risquent pas d'être entraînées par l'air et séparées des plus grosses fractions.

##### **III.1.2.1. Influence du liquide**

Le choix du liquide pour la mise en suspension des granules de silice est un paramètre important. Nous avons testé deux liquides, à savoir l'eau distillée (Milli-Q) et l'éthanol.

Les distributions en taille des particules sont présentées sur la Figure III-12.

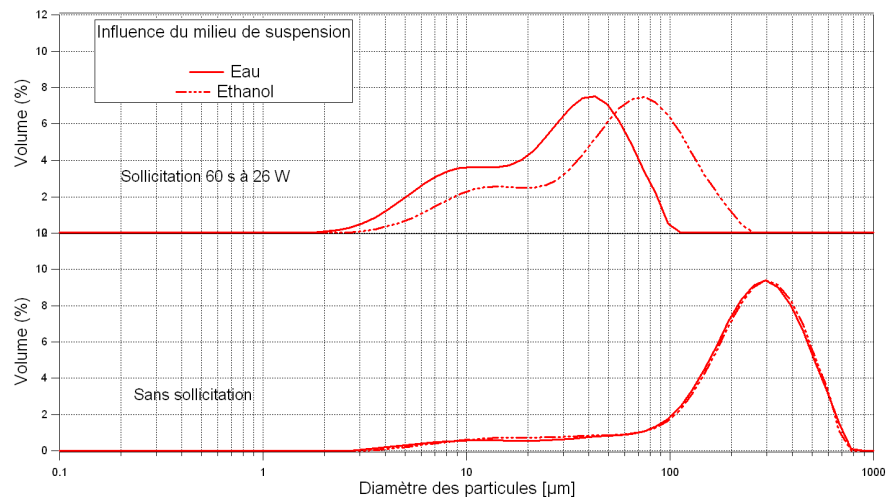


Figure III-12 : Influence du milieu de suspension (eau vs. éthanol)

L'influence du dispersant apparaît lors de la sollicitation. Après sollicitation pendant 1 min avec une sonde à ultrasons à 26 W (nous présenterons d'une manière plus complète ce dispositif par ultrasons au Chapitre III.1.2.3), la suspension préparée dans l'eau présente des fragments de taille plus faible que dans l'éthanol. Cet effet du solvant s'explique par la formation de ponts liquides qui perturbent la dispersion.

Au vu de ces résultats, et en revenant à l'objectif de réduction de taille maximale, l'eau semble être le milieu le plus adapté.

#### III.1.2.2. Dispersion par la mise en mouvement de la suspension

La dispersion de granules peut être effectuée en utilisant simplement une agitation de la suspension. Soumis au cisaillement du fluide, les agglomérats s'érodent ou se rompent, ce qui va permettre leur dispersion. Goalard (Goalard 2005) a étudié l'influence de la puissance d'agitation sur la dispersion d'une poudre de talc. Dans son étude, Goalard a noté qu'une agitation minimale devait être atteinte pour pouvoir disperser le talc.

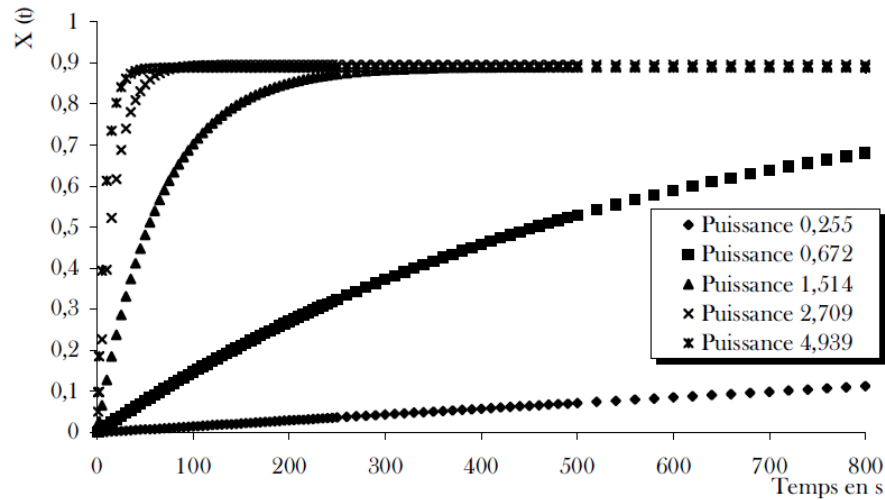


Figure III-13 : Cinétique de dispersion du talc (concentré à 1,5%) en fonction de l'énergie d'agitation (Extrait de : (Goalard 2005))  $X(t)$  est un paramètre permettant de quantifier l'état de dispersion de la poudre)

Dans le cas de la silice, nous avons effectué des mesures avec la cellule HydroG du granulomètre laser (Malvern Instrument). Cette cellule possède un système d'agitation muni d'une hélice. L'étude effectuée a permis de constater que l'agitation ne provoquait pas la fragmentation des granules de silice Z1165MP (Figure III-14).

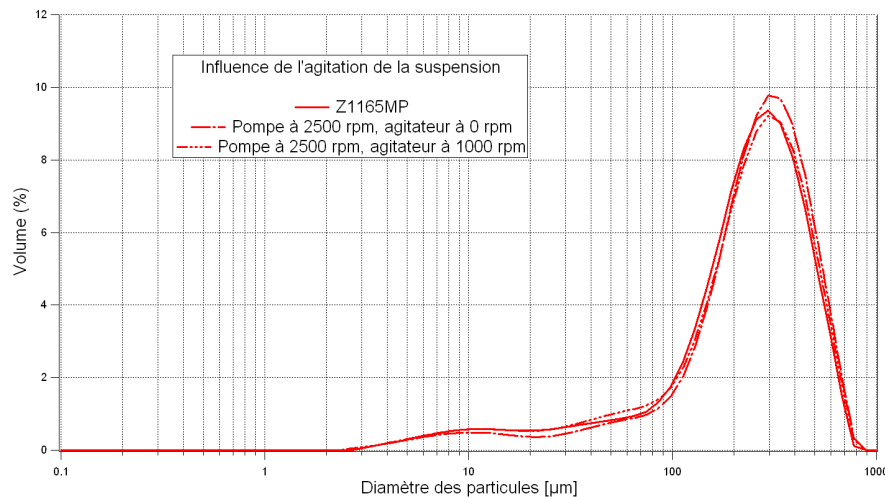


Figure III-14 : Influence de la vitesse d'agitation de la suspension sur la fragmentation des granules

### III.1.2.3. Ajout d'un système de fragmentation : sonde US

Dans l'état de l'art sur les techniques de fragmentation, nous avons mentionné l'utilisation de sondes à ultrasons. Lors de notre étude, nous avons utilisé deux sonotrodes qui nous ont permis d'accéder à un large domaine de puissance (de 0,26 W à 300 W). Nous distinguons deux types de puissance :

- ✓ la puissance réelle qui correspond à la puissance fournie par la sonotrode
- ✓ la puissance effective qui tient compte du milieu réellement sollicité

Cette partie est consacrée aux montages mis en place avec les deux sonotrodes mais également à l'optimisation de certains paramètres tels que la température de suspension et la concentration en granules de silice dans la suspension. Enfin, une évaluation de la puissance réellement consommée par la fragmentation des granules sera présentée.

#### III.1.2.3.1. Sollicitation « douce »

La sollicitation « douce » par ultrasons correspond à notre premier dispositif de sonification, la sonde interne du granulomètre laser (Mastersizer Hydro S). Il permet d'atteindre une puissance réelle maximale de 26 W dans un volume de 142 mL. Par la suite ce montage sera appelé dispositif 1.

Ce dispositif présente un avantage non négligeable au niveau de l'étude de la fragmentation initiale des granules car il permet de réaliser une sollicitation douce de l'échantillon. Cependant, il ne permet pas d'atteindre des tailles de granules de silice inférieures à 5-10  $\mu\text{m}$ .

#### III.1.2.3.2. Sollicitation forte

Le dispositif de sollicitation « violente » a nécessité plus de réglages. Il utilise une sonde ultrasonore externe présentant une puissance réelle maximale de 300 W. Afin de la coupler à une mesure en continu de la taille des granules, un montage a été réalisé (Figure III-15). Par la suite ce montage sera appelé dispositif 2.

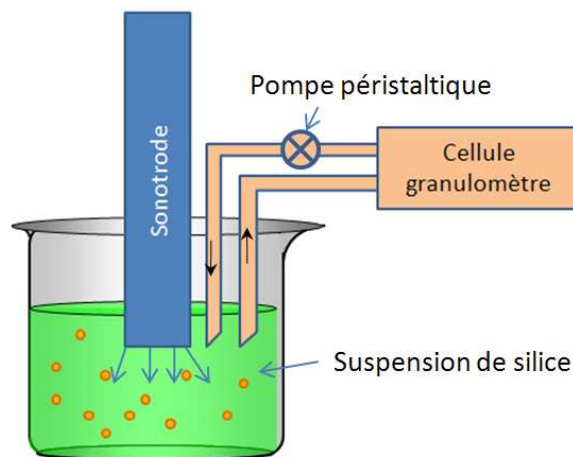


Figure III-15 : Principe du montage à forte puissance

Ce montage est équipé :

- ✓ D'une sonotrode de forte puissance ( $P_{réelle}=300\text{ W}$ ).

- ✓ D'une cellule d'analyse du granulomètre laser dans laquelle la suspension circule afin de réaliser une mesure de taille en continu.
- ✓ D'une pompe péristaltique afin de faire circuler la suspension. Celle-ci a été placée en sortie de la cellule d'analyse car lors de son fonctionnement, des bulles d'air de cavitation sont créées au sein de la suspension. Le passage de ces bulles d'air au niveau de la cellule de mesure fausse les résultats car elles apparaissent comme des particules.
- ✓ D'un récipient au sein duquel la sonification va avoir lieu. Nous avons choisi de prendre un récipient de volume le plus faible possible (20 mL) afin d'augmenter la puissance effective reçue par les granules de silice.

L'objectif est de fragmenter au maximum les granules de silice. Avec cette ligne de conduite, nous avons sélectionné la puissance réelle ultrasonore maximale que pouvait nous fournir notre système (300 W). Nous avons réduit au minimum le volume sonifié (20 mL). Le débit de la pompe péristaltique a été fixé à 2 mL/s (100 tr/min). Ce débit permet d'avoir une bonne circulation de la suspension en limitant au maximum la formation de bulles.

#### **Effet de la température**

Les premiers tests ont mis en évidence une élévation très importante de la température de la suspension. Ceci est particulièrement néfaste lors d'une mesure par granulométrie laser. D'une part, l'élévation de température peut modifier l'échantillon en favorisant son agglomération ou sa réduction de taille et d'autre part, la mesure peut être faussée (Malvern Instruments 2002; Malvern Instruments 2009). Pour remédier à ce souci, un système a été mis en place pour réguler la température. L'objectif va être de fixer la température de la suspension à 21-23°C.

Une première modification a consisté à ajouter une double enveloppe au récipient de sonification. Le récipient de sonification est un Becher de 25 mL. Nous le plaçons dans une verrerie à double enveloppe qui nous permet de faire circuler un liquide préalablement refroidi au moyen d'un cryo-thermostat. Un fluide caloporteur, ici de l'eau est placé entre le Becher contenant notre suspension et la verrerie à double enveloppe. Ce liquide est agité par un barreau magnétique pour favoriser le transfert de chaleur.

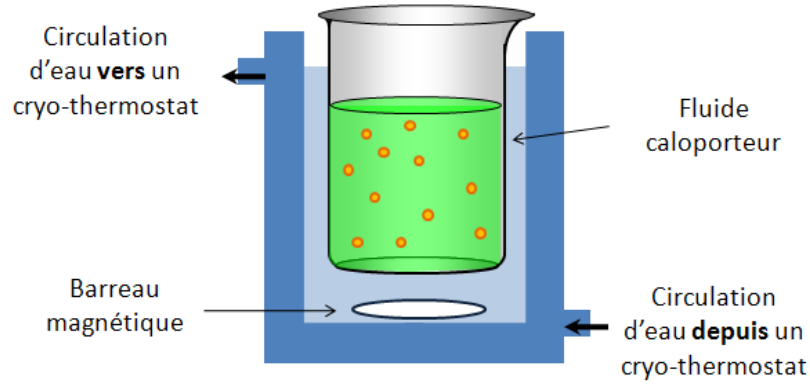


Figure III-16 : Système de refroidissement à double enveloppe

Ce dispositif a permis, en fixant une température de consigne de 2,5°C en sortie de cryo-thermostat de réduire légèrement la température (53°C au lieu de 65°C après 10 min de sonification). Ce système n'étant pas suffisant, nous avons immergé dans un bain réfrigéré le tuyau en silicone dans lequel circule la suspension entre la cuve de sonification et la cellule. La surface d'échange de chaleur est alors augmentée de 440 cm<sup>2</sup> (au lieu de 48 cm<sup>2</sup>). L'optimisation du système de refroidissement est présentée Figure III-17.

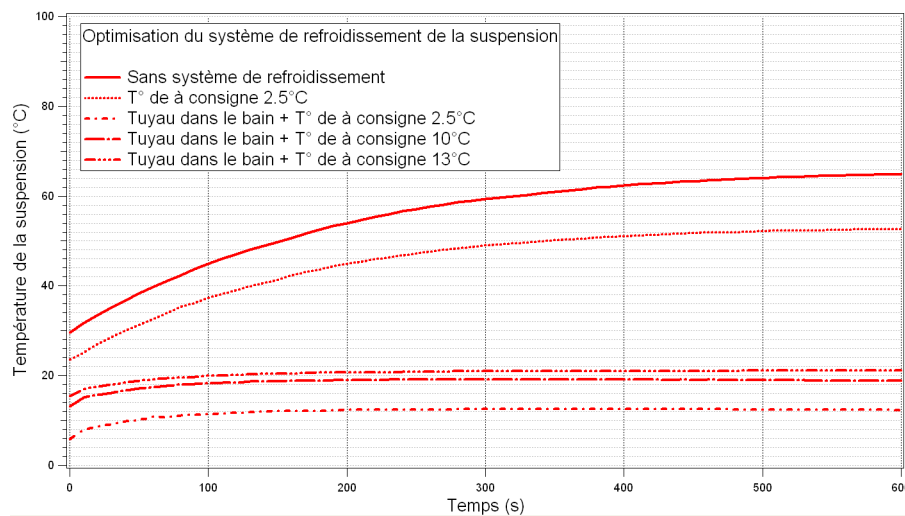


Figure III-17 : Optimisation du système de refroidissement de la suspension

Il a été nécessaire de rehausser la température du bain du cryo-thermostat car une température trop faible de la suspension provoque la formation de buée sur les verres de la cellule d'analyse et perturbe la mesure.

Le dispositif définitif est schématisé sur la Figure III-18.

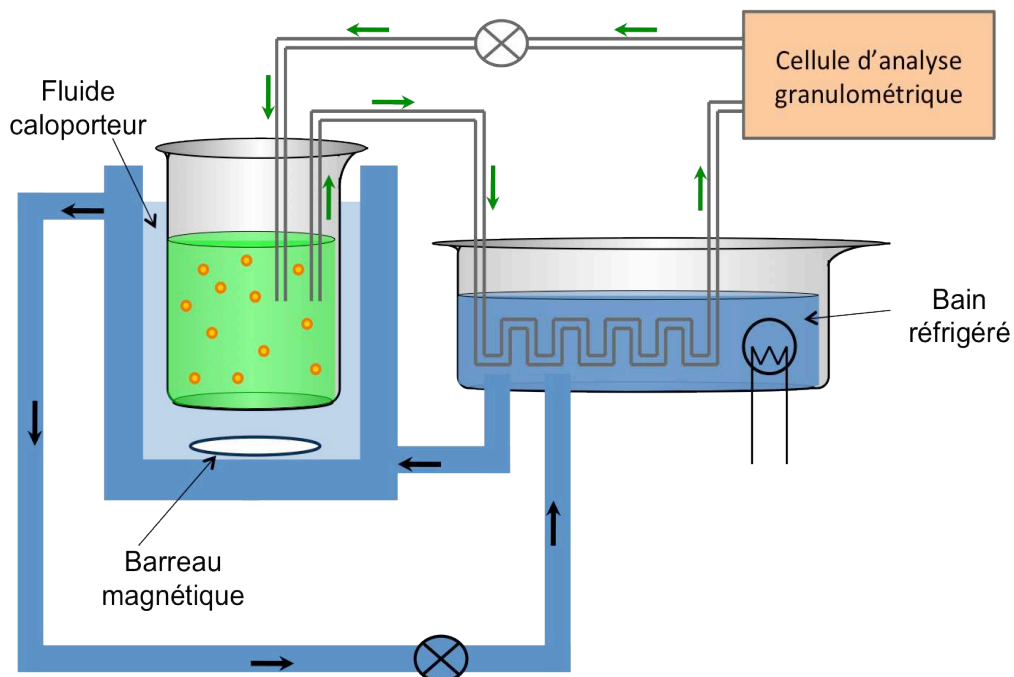


Figure III-18 : Dispositif de sollicitation par ultrasons à forte puissance

En définitive, la température du bain du cryo-thermostat est fixée à 13°C pour une puissance ultrasonore réelle de 300 W. Ceci permet de fixer, en régime permanent, la température de la suspension dans la cuve de sonification, et dans le granulomètre, à 21°C.

#### Effet de la concentration de la suspension

Un autre paramètre important à régler est la concentration en silice de la suspension. Afin d'étudier ce paramètre, nous avons réalisé la fragmentation de suspension à diverses concentrations. Nous avons alors pu suivre l'obscurité en fonction du temps. L'obscurité correspond à l'atténuation du faisceau laser (de part la diffusion de la lumière sur les particules) qui traverse la cellule d'analyse. Deux cas peuvent être envisagés :

- ✓ Pour les fortes obscurités, un risque important de multi-diffraction peut apparaître et fausser les résultats.
- ✓ Pour les faibles obscurités, le risque est de ne pas avoir assez de particules dans la suspension et de mesurer, du coup, les poussières présentes dans la suspension.

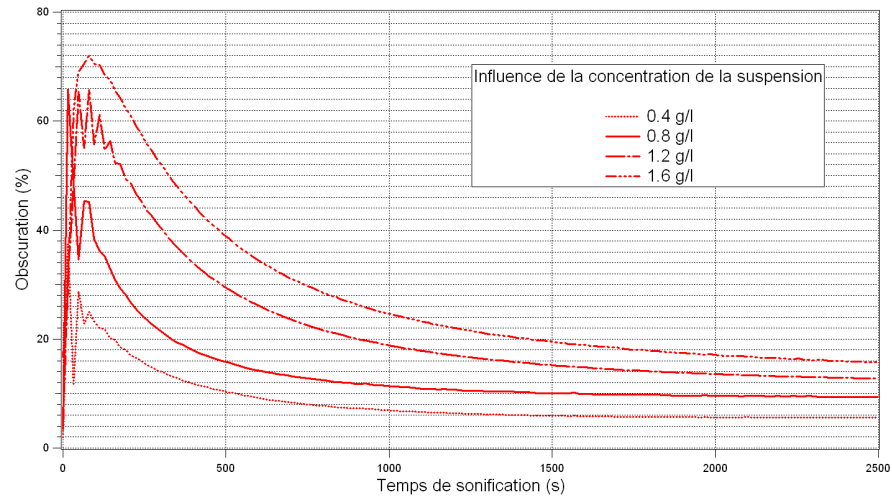


Figure III-19 : Influence de la concentration de la suspension sur la mesure par granulométrie laser

Nous observons sur la Figure III-19 une augmentation importante de l'obscurité pendant les premières secondes de sonification. Ceci est dû à la présence initiale de gros granule. Au cours de la sollicitation, leur taille va diminuer, ce qui se traduit par une diminution de l'obscurité. Une concentration de 0,8 g/L est choisie pour notre étude. Cette concentration permet de ne pas avoir un pic initial d'obscurité trop important et permet après une sollicitation relativement longue d'avoir une obscurité de l'ordre de 10 %. Ces données d'obscurité sont en accord avec les valeurs préconisées par Malvern.

Nous allons donc travailler avec des solutions diluées de concentration 0,8 g/L.

#### III.1.2.3.3. Évaluation de la puissance réelle destinée à la fragmentation

Dans chacun des montages introduits précédemment, il est possible de distinguer deux zones : une première zone, dans laquelle la sonification est effectuée, de volume  $V_s$  et une seconde zone de circulation de la suspension de volume  $V_m$ . Dans cette seconde partie, la suspension n'est pas sollicitée, il s'agit donc d'une zone morte.

En posant certaines hypothèses, on peut réaliser une estimation de la puissance effective reçue par gramme de silice dans la zone sonifiée. Cette étude va aussi nous permettre de corriger l'échelle des temps de sonification (la silice en suspension ne va pas être sonifiée pendant  $t_{réel}$  mais pendant un temps  $t_{eff}$  du fait de la circulation de la suspension dans le volume mort).

Les hypothèses faites sont les suivantes :



- ✓ La suspension est homogène
- ✓ La puissance ultrasonore est la même à chaque point du volume sonifié
- ✓ La puissance est uniformément répartie entre le liquide sonifié et les granules présents dans le liquide sonifié.

Nous avons l'équation :

$$P_{eff} = \frac{P_{réelle}}{V_s \cdot \rho_{H_2O} + m_{SiO_2} \cdot \frac{V_s}{V_s + V_m}}$$

III-1

$$\frac{\tau_{réel}}{\tau_{eff}} = 1 + \frac{V_m}{V_s}$$

III-2

Dispositif et P <sub>réelle</sub> (W)		m <sub>SiO<sub>2</sub></sub> (g)	P <sub>eff</sub> (W/g SiO <sub>2</sub> sonifiée)	V <sub>s</sub> (mL)	V <sub>m</sub> (mL)	Débit (mL/s)	t <sub>réel</sub> /t <sub>eff</sub>
1	0,26	0,1	0,0024	108	34	21	1,3
	2,6	0,1	0,024	108	34	21	1,3
	26	0,1	0,24	108	34	21	1,3
2	300	0,1	15	20	98	2	5,9

Tableau III-1 : Correction de la puissance reçue par les granules et du temps de sonification

### III.1.3. Choix des paramètres pour décrire la fragmentation

Afin de suivre les phénomènes de fragmentation lors de la sollicitation, deux descripteurs ont été définis.

Le premier descripteur est basé sur la taille des granules à savoir le diamètre médian (d<sub>50</sub>) ou le diamètre moyen des particules en volume (d<sub>43</sub>). Un indice de réduction de taille peut être défini à partir de ces valeurs :

$$K = 1 - \frac{d_t}{d_{t=0}} \quad \text{III-3}$$

Cet indice de réduction de taille est adopté par Bohin (Bohin 1996).

Remarque : Nous privilégierons le  $d_{43}$  (diamètre moyen en volume) au  $d_{50}$  (diamètre médian) car il permet de mettre en évidence une faible variation de taille des granules.

*Le second descripteur* est le passant inférieur à  $50\ \mu\text{m}$  c'est à dire le pourcentage massique de taille inférieure à  $50\ \mu\text{m}$ . Ceci permet de suivre la production de particules fines au cours de la sollicitation. Il est possible de retrouver dans la littérature des travaux utilisant ce descripteur. Nous pouvons citer en particulier ceux de Sahoo (Sahoo 2006).

Remarque : Dans notre étude, le choix d'une taille de référence de  $50\ \mu\text{m}$  pour les particules fines a été fait. Ceci correspond à un rapport supérieur à 6 par rapport à la taille initiale. Afin d'analyser la fragmentation lors des tests mis en place, il sera important de retrancher le passant à 50 microns de la silice avant sollicitation. En effet, nous pouvons constater une quantité non négligeable de particules de taille inférieure à  $50\ \mu\text{m}$  pour les silices industrielles.

## III.2. Résultats

Les agglomérats ne sont pas toujours soumis aux mêmes contraintes au cours d'un procédé industriel. En effet, des contraintes plutôt faibles seront exercées sur les granules lors des étapes de transport et de manutention. En revanche ils seront soumis à des contraintes très importantes lorsqu'ils seront mélangés à l'élastomère. Afin de différencier ces niveaux de contraintes, il est possible de modifier les conditions lors de nos tests.

### III.2.1. Étude de la fragmentation durant le transport et la manutention

#### III.2.1.1. Tests dans l'air

L'étude de la fragmentation des granules de silice dans l'air permet de se rapprocher des étapes de manutention et de transports pneumatiques. Les travaux présentés sur la figure III-20 ont été menés en phase diluée pour des raisons liées à la mesure granulométrique réalisée en série. Le test a consisté à projeter contre une paroi les granules à différentes vitesses. La vitesse d'impact est ajustée en modifiant la différence de pression au niveau du Venturi. En effet, c'est à cet endroit que l'air est accéléré et communique aux granules en suspension une vitesse élevée. Ceci met en évidence un lien entre la différence de pression et la vitesse d'impact. Ils subissent alors un seul choc. Les fragments formés sont ensuite analysés par granulométrie laser (Malvern Mastersizer Scirocco). Les résultats sont présentés sur la Figure III-20.

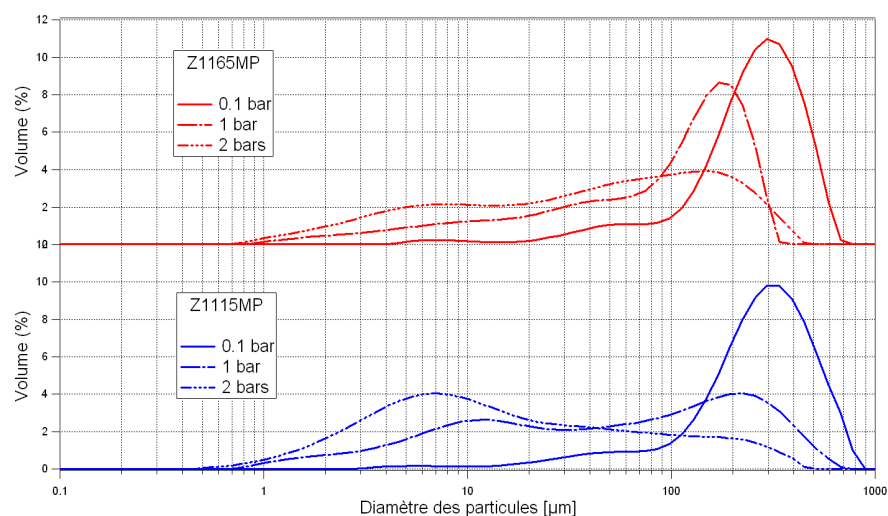


Figure III-20 : Fragmentation induite par impact sur une paroi

	Passant à 50 $\mu\text{m}$ corrigé ( $P_{50}$ , %)		Indice de réduction de taille (K, %)	
	Z1115MP	Z1165MP	Z1115MP	Z1165MP
$\Delta P=1$ bar	30	17	62	58
$\Delta P=2$ bar	60	38	84	70

Tableau III-2 : Utilisation des descripteurs pour quantifier la fragmentation lors d'une sollicitation par impact sur une paroi

Il est possible de noter plusieurs points grâce aux résultats présentés dans le Tableau III-2 :

- ✓ Nécessité d'une vitesse d'impact plus importante pour la silice Z1165MP pour obtenir la même proportion de fines.
- ✓ La Z1115MP se fragmente plus rapidement et à partir d'une vitesse d'impact plus faible.
- ✓ Les distributions pour  $\Delta P=2$  bars indiquent la présence de deux modes pour la silice Z1115MP avec un mode principal aux alentours de 7  $\mu\text{m}$  et un second à environ 100  $\mu\text{m}$ .

Un second test est envisagé pour reproduire à l'échelle du laboratoire la fragmentation induite par le transport et la manutention correspond à la mise en mouvement de granules de silice au moyen d'un lit fluidisé. Lors de la sollicitation en lit fluidisé, les granules (10 g, soit une hauteur d'environ 40 mm en bas de la colonne) sont mis en suspension grâce à un jet d'air (vitesse en fût vide : 53 mm/s). Lors de ce test, le type de chocs prépondérant est le choc inter grains. Les chocs entre grains et paroi sont également présents mais en plus faible quantité. Les chocs générés avec ce dispositif sont moins violents que lors du test d'impact sur une paroi. Les distributions granulométriques sont présentées sur la Figure III-21.

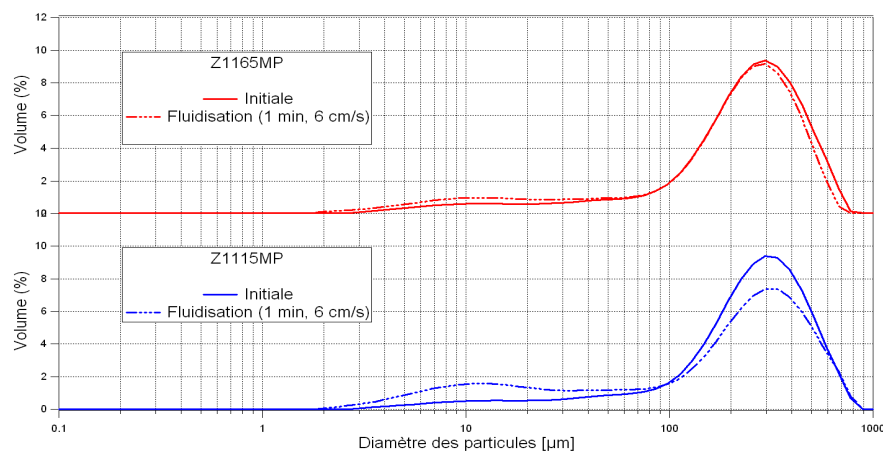


Figure III-21 : Distribution granulométrique lors d'une sollicitation par lit fluidisé

	Passant à 50 $\mu\text{m}$ corrigé ( $P_{50}$ , %)		Indice de réduction de taille (K, %)	
	Z1115MP	Z1165MP	Z1115MP	Z1165MP
1 min, 53 mm/s	13	6	15	15

Tableau III-3 : Utilisation des descripteurs pour quantifier la fragmentation lors d'une sollicitation en lit fluidisé

Il est possible de remarquer que, lors du test en lit fluidisé, une réduction de taille a lieu. Cependant, cette réduction de taille semble être équivalente pour les deux silices considérées. D'un autre côté, si nous regardons le second descripteur, la quantité de particules de taille inférieure à 50  $\mu\text{m}$  est double pour la Z1115MP. Ceci suggère des mécanismes de fragmentation différents. La silice Z1115MP forme rapidement des particules fines, ce qui s'apparenterait à une fragmentation par un mécanisme d'érosion. En revanche, la Z1165MP génère des fragments plus gros, ce qui correspondrait davantage à un mécanisme de type rupture.

Enfin, cette étude a permis de constater, sans pouvoir la quantifier, une différence de contrainte à la rupture entre ces deux silices. En effet, pour la même contrainte de sollicitation, nous n'obtenons pas la même proportion de fragments.

L'inconvénient majeur des tests réalisés dans l'air est la possible aérosolisation des particules fines avant leur analyse. Par conséquent, les résultats obtenus sont légèrement faussés et décalés vers les grandes tailles. L'utilisation d'un milieu liquide va permettre de piéger les particules susceptibles de se mettre sous forme d'aérosols au cours de la sollicitation.

#### III.2.1.2. Test dans l'eau

L'utilisation d'une sonde à ultrasons permet d'étudier la dispersion de granules de silice en suspension dans l'eau. Ce procédé de fragmentation, couplé à une mesure granulométrique, permet un suivi en continu de la dispersion du produit.

##### III.2.1.2.1. *Cinétiques et mécanismes de fragmentation*

Dans ce premier test, nous avons choisi une puissance ultrasonore de 0,26 W. Deux cents mesures granulométriques ont été effectuées toutes les 16 secondes soit pendant 3200 s (~53 min) ce qui équivaut à un temps réel efficace de traitement de 2460 s.

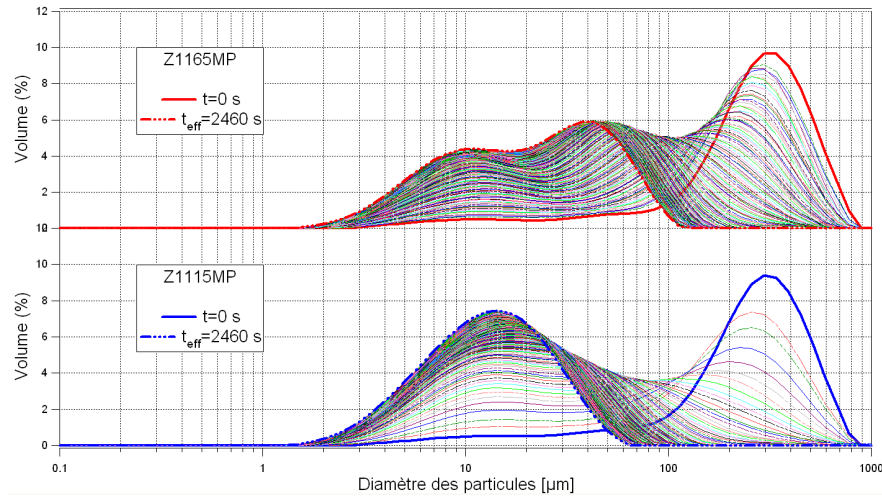


Figure III-22 : Distribution granulométriques après différents temps de sollicitation à 0,26 W

La silice Z1165MP se fragmente relativement lentement en comparaison de la Z1115MP. Ceci pourrait s'expliquer par la présence de l'enveloppe externe qui a été observée au MEB et en tomographie X sur certains granules. En effet, cette croûte jouerait le rôle d'un rempart qu'il faut rompre pour pouvoir disperser le cœur du granule. Pour la puissance choisie de 0,26 W, les courbes indiquent une taille limite d'agrégat de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ . Toutefois, deux populations distinctes apparaissent pour la silice Z1165MP tandis que pour la Z1115MP, la distribution est plutôt monomodale. Cette différence au niveau des courbes de distribution lors de la sollicitation pourraient permettre d'expliquer les mécanismes de fragmentation évoqués dans la littérature (Seyvet 1999; Roux 2008). La silice Z1115MP se fragmente rapidement et en petit fragments avec disparition de la population initiale ce qui correspond à un mécanisme de type désintégration. D'un autre côté, la silice Z1165MP présente au cours de la sollicitation deux modes avec une population proche de la population initiale, ce qui correspond à un mécanisme par rupture/érosion.

A partir des distributions granulométriques de la Figure III-22, il est possible de suivre l'évolution du diamètre moyen en volume en fonction du temps de sollicitation.

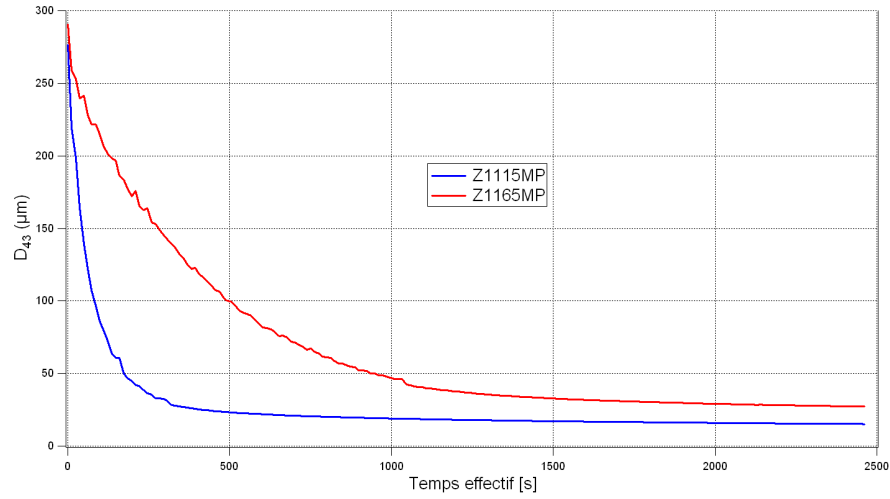


Figure III-23 : Évolution du diamètre moyen en volume en fonction du temps lors d'une sollicitation à 0,26 W

Il est également possible de tracer ces résultats dans un repère avec une échelle normale en abscisse et logarithmique en ordonnée (Figure III-24).

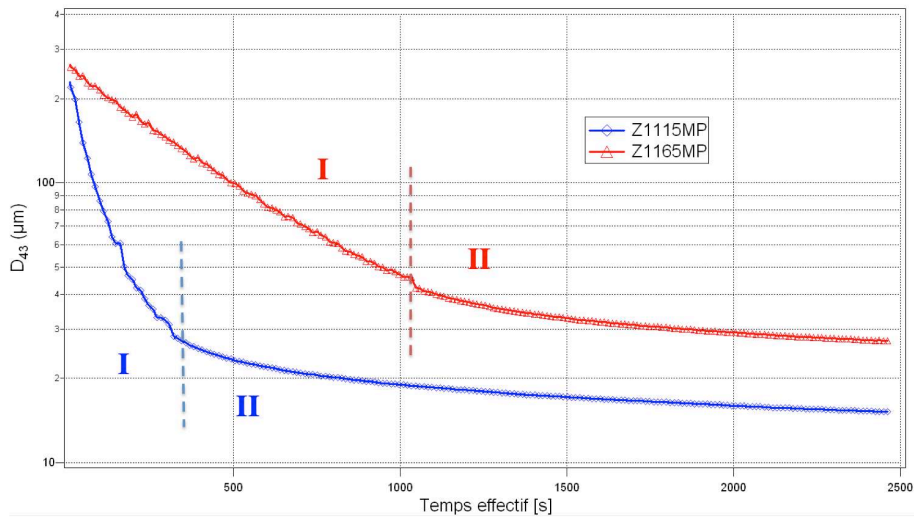


Figure III-24 : Représentation log-normale de l'évolution du diamètre moyen en volume en fonction du temps lors d'une sollicitation à 0,26 W

Cette représentation laisse clairement apparaître la présence de deux phases. Le premier pour les temps courts avec une diminution rapide de la taille des granules et un second pour les temps long ou la fragmentation est beaucoup plus lente. Elles peuvent être caractérisées approximativement par une loi de décroissance exponentielle.

$$d_{43} = d_{\infty} + (d_0 - d_{\infty}) \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)$$

III-4 : loi de décroissance exponentielle

Cette équation fait apparaître trois paramètres :

- ✓ Le temps caractéristique ( $\tau$ )
- ✓ Le diamètre pour un temps infini ( $d_{\infty}$ )
- ✓ Le diamètre à l'instant initial ( $d_0$ )

Regardons tout d'abord le temps caractéristique :

	Z1115MP	Z1165MP
Premier régime (I)		
Temps caractéristique ( $\tau$ , s)	53	192
Diamètre initial ( $d_0$ , $\mu\text{m}$ )	273	274
Diamètre limite ( $d_{\infty}$ , $\mu\text{m}$ )	52	117
Second régime (II)		
Temps caractéristique ( $\tau$ , s)	1696	884
Diamètre initial ( $d_0$ , $\mu\text{m}$ )	23	69
Diamètre limite ( $d_{\infty}$ , $\mu\text{m}$ )	12	24

Tableau III-4 : Temps caractéristique, diamètres initial et limite pour les silices Z1115MP et Z1165MP pour chacun des phases

Le temps caractéristique est vraiment différent d'une phase à l'autre avec des valeurs sur la première phase beaucoup plus faibles que sur la seconde phase. Ce qui traduit une fragmentation plus rapide initialement. Nous pouvons maintenant comparer les silices pour chacune des phases.

La première phase montre une fragmentation très rapide de la Z1115MP par rapport à la Z1165MP.

La seconde phase indique un changement de comportement avec un temps caractéristique double pour la Z1115MP. Dans cette seconde phase, les granules se fragmentent très lentement.

Enfin, l'équation fait apparaître deux autres paramètres que sont le diamètre pour un temps infini ( $d_{\infty}$ ) et le diamètre à l'instant initial ( $d_0$ ). Ces valeurs ont été collectées et sont présentées dans le tableau III.4.



Nous retrouvons les valeurs initiales pour le premier régime à savoir des diamètres de 274  $\mu\text{m}$ . Sur le second régime, il est intéressant de noter la différence de diamètre limite entre les deux silices. En effet, la silice Z1115MP présente un diamètre limite deux fois plus petit que la Z1165MP.

La Figure III-22 peut être représentée sous la forme de courbes en 3D.

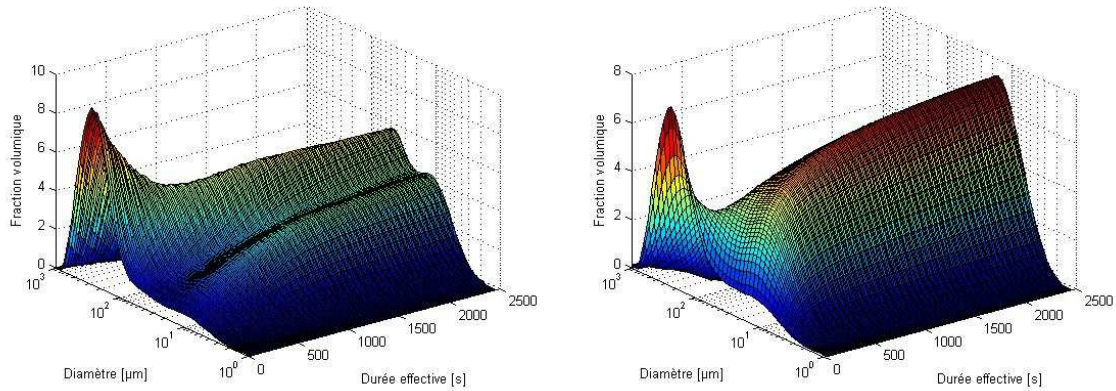


Figure III-25 : Représentation 3D de la fragmentation des granules de silice lors d'une sollicitation à 0,26 W (Z1165MP à gauche et Z1115MP à droite)

Cette représentation en 3D permet de distinguer des différences de comportement des silices lors d'une sollicitation. Il est possible de s'intéresser à l'évolution des lignes de crêtes. Celles-ci correspondent à l'étude de la ou des populations principales à chaque instant. Les lignes de crêtes des silices Z1115MP et Z1165MP sont présentées sur la Figure III-26.

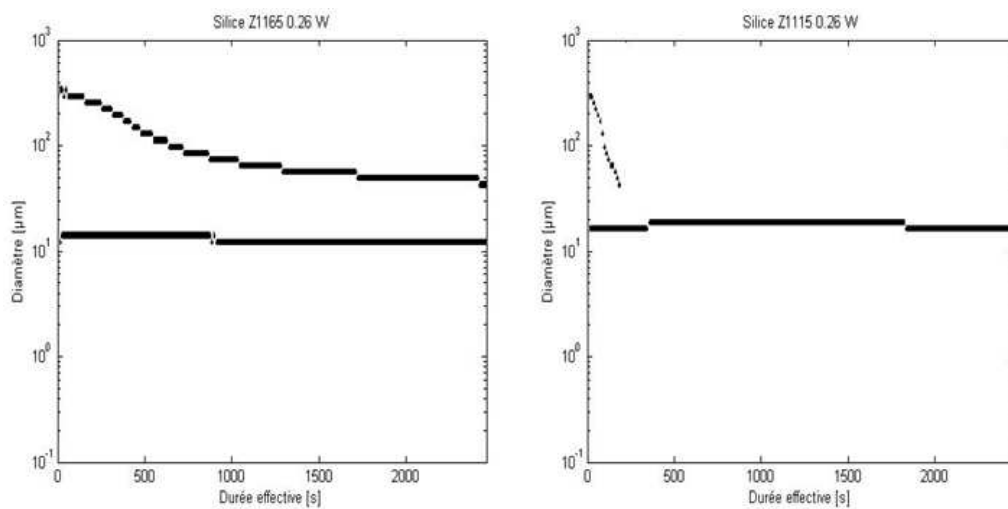


Figure III-26 : Lignes de crêtes des silices industrielles lors d'une sollicitation par ultrasons à 0.26 W (Z1165MP à gauche et Z1115MP à droite)

Les lignes de crêtes obtenues permettent de distinguer des comportements entre les deux silices.

La silice Z1165MP présente initialement deux modes distincts à 20  $\mu\text{m}$  et 280  $\mu\text{m}$ . Le premier mode reste présent tout au long de la sollicitation. En revanche, le second mode va varier, le diamètre des granules va progressivement se réduire.

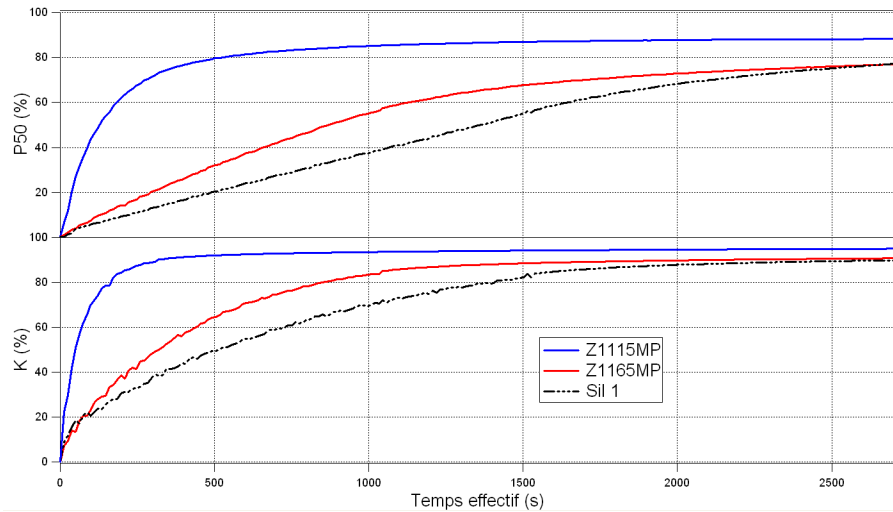
La Z1115MP présente également deux modes à 20  $\mu\text{m}$  et 280  $\mu\text{m}$ . Nous avons toujours un premier mode qui reste présent tout au long de la sollicitation. Le second mode varie très rapidement. En effet, après 400 s de sollicitation les granules de taille importante ont totalement disparu.

Du fait de l'emploi d'échantillon composé d'un ensemble de granules, il est délicat de retirer des courbes de crête un mécanisme de fragmentation.

#### *III.2.1.2.2. Influence de la composition des silices*

Durant notre étude, nous avons pu travailler sur des lots de silice issus d'un pilote. Ces silices sont des silices Z1165MP modifiées par l'ajout d'additifs lors de l'étape de liquéfaction du gâteau de filtration. Nous allons nous intéresser à l'influence de ces additifs sur l'aptitude des granules à se fragmenter en utilisant l'indice de réduction de taille (K).

La première étape de cette étude a consisté en une comparaison entre les silices de référence (Z1115MP et Z1165MP) et la silice pilote de référence (Sil 1). Les courbes présentées Figure III-27 permettent de comparer ces trois silices. Nous retrouvons le fait que la silice Z1115MP se fragmente très rapidement et en petits fragments (inférieurs à 50  $\mu\text{m}$ ) en comparaison avec la Z1165MP. La silice pilote de référence (Sil 1) a un comportement qui se rapproche de la Z1165MP. Toutefois, certaines différences apparaissent. En effet, une formation plus importante de particules de taille inférieure à 50  $\mu\text{m}$  ainsi qu'une réduction de taille plus rapide apparaît pour la Z1165MP. Une explication peut être faite en s'appuyant sur l'analyse effectuée par microscopie électronique à balayage (Cf. Chap II). Nous pouvons constater sur les clichés que les granules de silice issus du pilote sont plus propres. Ces courbes laissent apparaître une différence entre le procédé industriel et le procédé pilote.



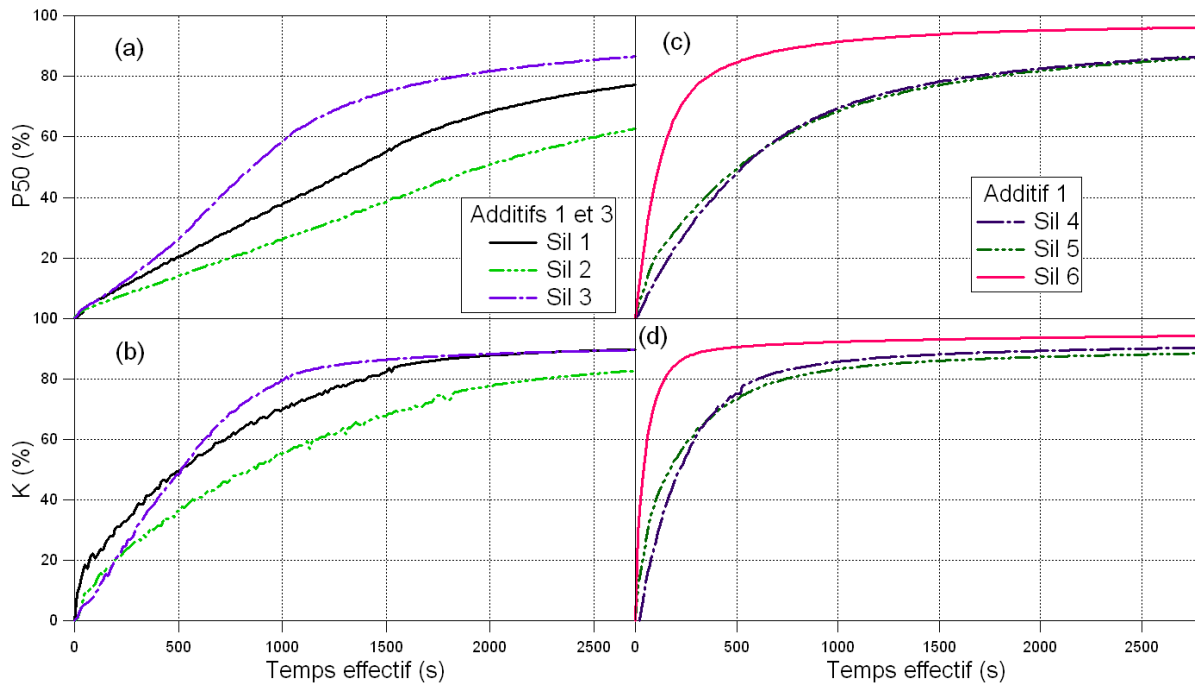
		Additif 1	Additif 2	Additif 3
<b>Silices commercialisées</b>	Z1115MP	✓	✗	✓
	Z1165MP	✓	✗	✓
<b>Silices pilotes</b>	Sil 1 (=Z1165MP à l'échelle pilote)	✓	✗	✓
		Sil 3 > <b>Sil 1</b> > Sil 2		<b>Sil 1</b> = Sil 2 = Sil 3

Figure III-27 : Comparaison entre silices industrielles et la silice « pilote » 1. Les relations, au sein du tableau, permettent de classer les silices suivant la quantité d'additif ajoutée.

Le procédé de préparation à une échelle pilote permet donc d'obtenir une silice dont le comportement lors d'une sollicitation est proche de la silice Z1165MP.

En se basant sur cette silice pilote de référence, il a été possible d'étudier l'influence de certains additifs.

La première étude a consisté à regarder l'influence de l'additif 1 en présence ou en l'absence d'additif 3.

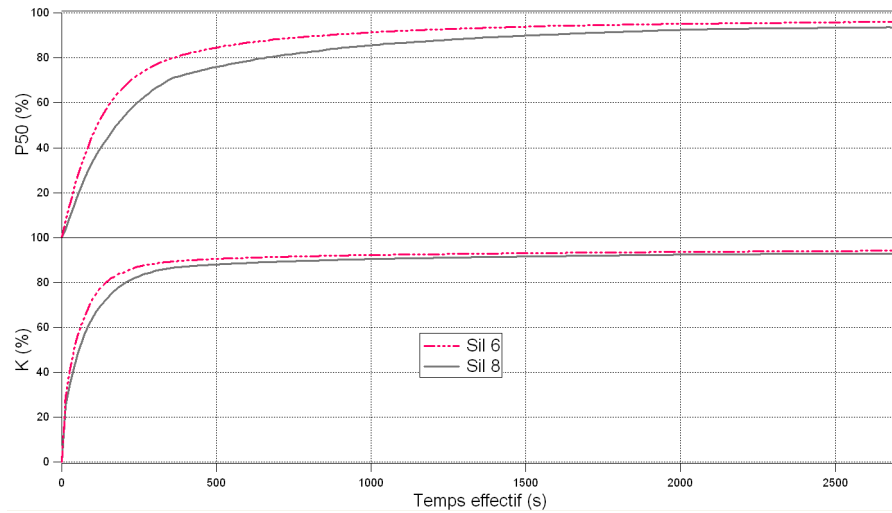


		Additif 1	Additif 2	Additif 3
Silices pilotes	Sil 1 (=Z1165MP à l'échelle pilote)	✓ Sil 3 > <b>Sil 1</b> > Sil 2	✗	✓ <b>Sil 1</b> = Sil 2 = Sil 3
	Sil 2	✓ Sil 3 > Sil 1 > <b>Sil 2</b>	✗	✓ Sil 1 = <b>Sil 2</b> = Sil 3
	Sil 3	✓ <b>Sil 3</b> > Sil 1 > Sil 2	✗	✓ Sil 1 = Sil 2 = <b>Sil 3</b>
	Sil 4	✓ Sil 6 > <b>Sil 4</b> > Sil 5	✗	✗
	Sil 5	✓ Sil 6 > Sil 4 > <b>Sil 5</b>	✗	✗
	Sil 6	✓ <b>Sil 6</b> > Sil 4 > Sil 5	✗	✗

Figure III-28 : Influence de l'additif 1 avec et sans additif 3. Les relations, au sein du tableau, permettent de classer les silices suivant la quantité d'additif ajoutée.

En l'absence d'additif 3, les granules se fragmentent beaucoup plus rapidement et forment plus de particules fines. Par ailleurs, plus la quantité d'additif 1 est élevée, plus la formation de fines sera importante.

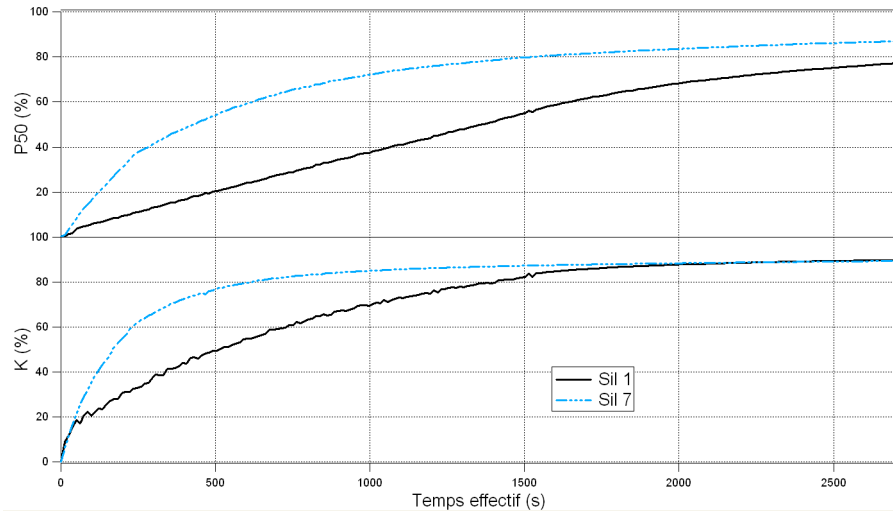
L'augmentation de la proportion d'additif 1 accroît la formation de fines et la réduction de taille. L'additif 3, en présence d'additif 1, réduit l'aptitude des granules à se fragmenter.



		Additif 1	Additif 2	Additif 3
<b>Silices pilotes</b>	Sil 6	✓ Sil 6 > Sil 4 > Sil 5	✗	✗
	Sil 8	✗	✓	✗

Figure III-29 : Influence additif 1 vs. additif 2. Les relations, au sein du tableau, permettent de classer les silices suivant la quantité d'additif ajoutée.

Ces courbes (Figure III-29) indiquent un intérêt très léger de l'additif 1 sur l'additif 2. Cette différence étant faible, nous considérerons qu'il n'y a pas d'effet remarquable de l'utilisation d'un additif par rapport à l'autre.



		Additif 1	Additif 2	Additif 3
<b>Silices pilotes</b>	Sil 1 (=Z1165MP à l'échelle pilote)	✓	✗	✓
	Sil 7	✗	✓	✓

Figure III-30 : Influence comparée des additifs 1 ou 2 en présence de la même quantité d'additif 3. Les relations, au sein du tableau, permettent de classer les silices suivant la quantité d'additif ajoutée.

L'additif 3 joue à nouveau un rôle dans la fragmentation des granules. Dans le cas d'un produit synthétisé avec les additifs 2 et 3, la réduction de taille mais également le passant à 50  $\mu\text{m}$  sont beaucoup plus importants.

En conclusion, nous pouvons retenir l'importance de l'additif 3 sur l'aptitude à la fragmentation des granules (ici traduite au moyen du passant à 50 microns et de l'indice de réduction de taille).

#### III.2.1.2.3. Influence de la taille des granules

Les échantillons de silice sont composés de granules de taille très variable. Chaque fraction va, lors d'une sollicitation, se fragmenter. Toutefois chaque fraction granulométrique ne va pas se fragmenter de façon identique. La Figure III-31 présente l'évolution de la taille des granules ( $D_{43}$ ) en fonction du temps effectif de sollicitation.

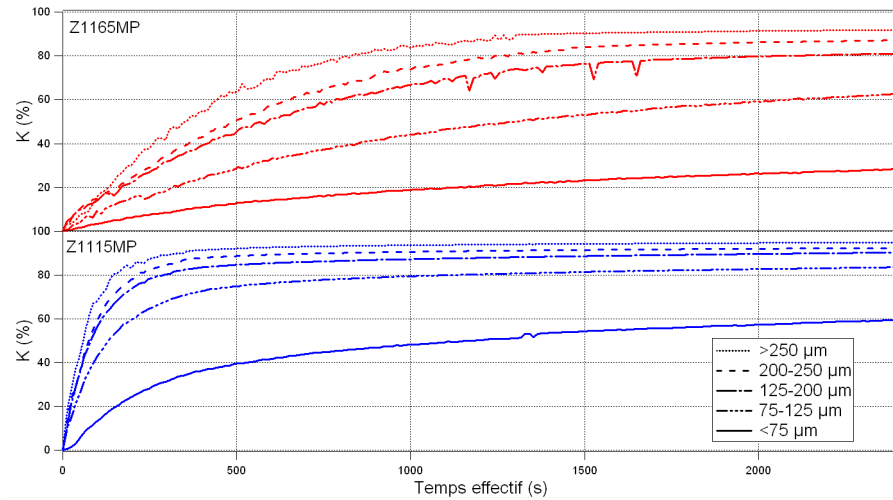


Figure III-31 : Analyse de la fragmentation de différentes populations par ultrasons à 0.26 W

	Coupe granulométrique	Maille tamis inférieur ( $\mu\text{m}$ )	Maille tamis supérieur ( $\mu\text{m}$ )	$D_{43}^0$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{43}^\infty$ ( $\mu\text{m}$ )
Z1165MP	$>250 \mu\text{m}$	250	/	340	27
	200-250 $\mu\text{m}$	200	250	239	30
	125-200 $\mu\text{m}$	125	200	172	32
	75-125 $\mu\text{m}$	75	125	102	37
	$<75 \mu\text{m}$	/	75	47	33
Z1115MP	$>250 \mu\text{m}$	250	/	315	16
	200-250 $\mu\text{m}$	200	250	225	17
	125-200 $\mu\text{m}$	125	200	167	16
	75-125 $\mu\text{m}$	75	125	112	18
	$<75 \mu\text{m}$	/	75	33	18

Tableau III-5 : Données de taille initiale et infinie pour les différentes coupes granulométriques (tamisage avec une amplitude d'oscillation de 0,6 mm pendant 1 heure) et une sollicitation par ultrasons à 0,26 W pendant 2400 s.

Nous retrouvons pour chacune des fractions granulométriques la forme en exponentielle avec des temps caractéristiques plus faibles pour la Z1115MP, comme il est possible de le remarquer sur la Figure III-32.

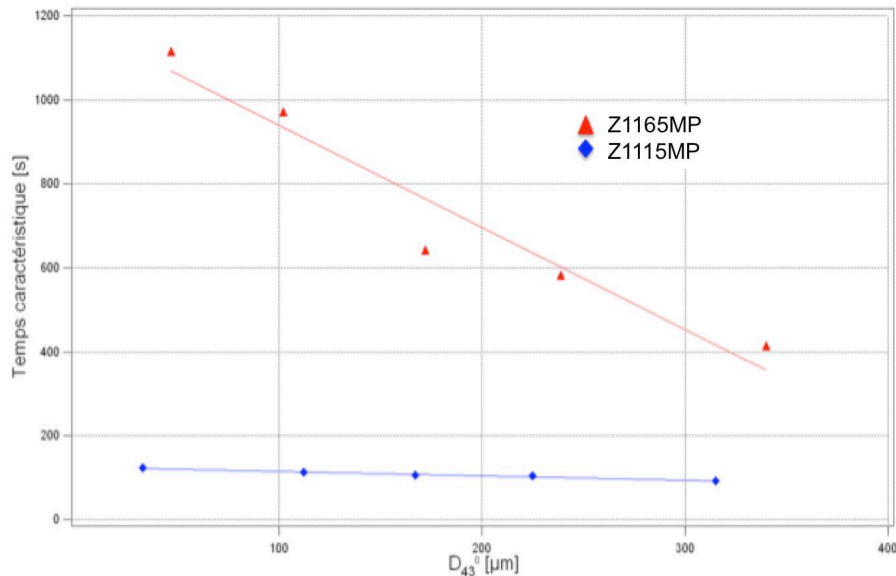


Figure III-32 : Temps caractéristique, issu de l'équation III.2, en fonction du diamètre initial

De plus, il est possible de remarquer sur ces courbes que plus la taille des granules est faible et plus la fragmentation est lente. Une relation apparaît donc entre la taille des granules et leur aptitude à se fragmenter.

Cette étude sur des fractions granulométriques a permis de remarquer que des granules de taille importante auront une moins bonne tenue et seront, par conséquent, plus facilement dispersés.

L'évolution du temps caractéristique en fonction de la taille initiale des granules nous amène à l'hypothèse de la présence d'une zone cohésive d'épaisseur constante (quelle que soit la taille initiale du granule). Par conséquent le volume occupé par cette zone cohésive sera beaucoup plus important pour les petits granules par rapport aux gros granules.

#### III.2.1.2.4. Influence de l'infiltration

L'infiltration est un paramètre important lorsque les granules de silices sont étudiés dans des fluides. Lors de la caractérisation physico-chimique, nous avons remarqué une structure poreuse sur les deux silices industrielles. La porosité a été évaluée à environ 80% pour les silices Z1115MP et Z1165MP (Cf. II.3.2.1.2). Cette porosité a une importance lors du mélangeage. En effet, l'infiltration des granules par l'élastomère au cours du mélangeage, joue un rôle sur l'efficacité de la fragmentation des granules. Roux a travaillé sur l'infiltration par du SBR de granules de silice Z1115MP et Z1165MP. Elle a montré une infiltration plus



lente de l'élastomère dans le cas de la Z1115MP malgré une taille de pores plus importante. Elle l'explique par une tortuosité plus importante. L'infiltration peut avoir un effet sur la cohésion de l'agglomérat et par conséquent la manière dont la contrainte sera transmise à l'agglomérat.

Dans le cas de notre étude dans l'eau, une analyse de l'influence de l'infiltration a été effectuée. Sur la Figure III-33, nous remarquons que l'immersion des granules dans l'eau pendant 15 heures avant une sollicitation par ultrasons rend les granules plus cohésifs. Ceci est attribué à la formation de ponts liquides qu'il sera nécessaire de rompre pour fragmenter le granule. La structure du granule après infiltration est plus difficilement fragmentable.

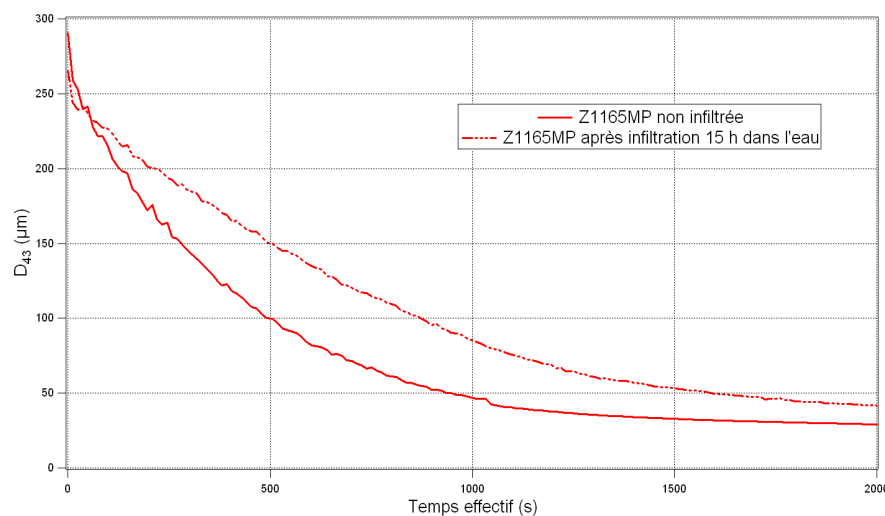


Figure III-33 : Influence de l'infiltration sur la dispersion aux ultrasons (0,26 W) de Z1165MP

### III.2.2. Étude de la fragmentation sous ultrasons à forte puissance

Lors de la dispersion des granules de silice dans une matrice élastomère, des mélangeurs à haut taux de cisaillement sont utilisés. L'étude de la dispersion menée dans un dispositif contra-rotatif avec du SBR présente des difficultés (expérience longue à mettre en œuvre, réglage en permanence de la caméra pour suivre le granule) et des limites (1 seul grain à la fois, peu de données expérimentales). L'utilisation d'une sonotrode permet de simplifier les techniques de mélangeur en palliant à certaines difficultés et limites.

Un dispositif a été mis au point pour étudier la fragmentation à fort taux de cisaillement. Il est basé sur une sonotrode de forte puissance et limite les inconvénients qu'elle pourrait engendrer sur la mesure granulométrique (par exemple l'élévation de la température de la suspension, présence de bulles ...). Le montage ainsi que les optimisations ont été présentées plus tôt (Cf. III.1.2.3.2). Ce système permet d'étudier l'évolution de la distribution en taille au

cours de la sollicitation. La Figure III-34 présente les distributions granulométriques mesurées à différents temps efficaces de sollicitation.

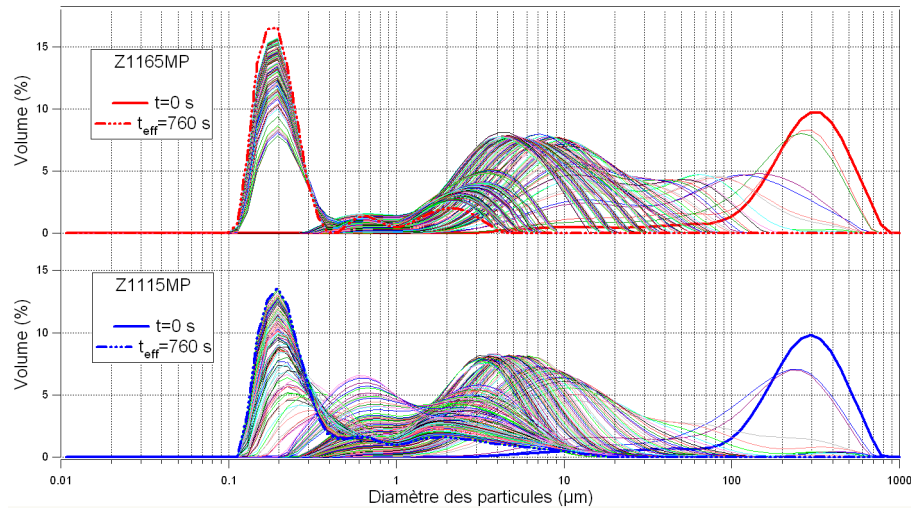


Figure III-34 : Distribution granulométriques après différents temps de sollicitation par ultrasons à 300 W

Des phénomènes différents apparaissent entre les deux silices. En particulier, une disparition brutale des agglomérats de 10  $\mu\text{m}$  a lieu avec apparition soudaine d'une population à 200 nm pour la Z1165MP. En revanche, la Z1115MP présente une évolution plus progressive avec une population intermédiaire à 600-700 nm.

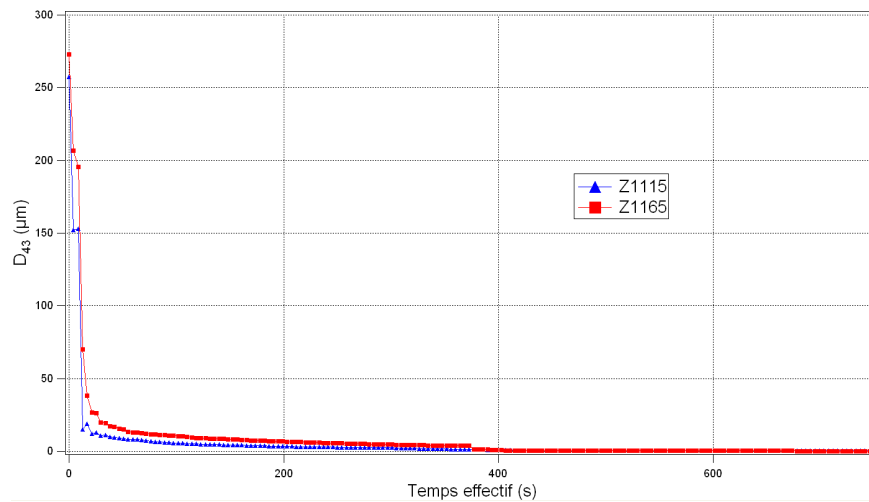


Figure III-35 : Évolution du diamètre moyen en volume en fonction du temps de sollicitation

La Figure III-35 présente l'évolution du diamètre des granules en fonction de la taille. Les résultats des premiers temps sont très proches de ceux obtenus avec une faible puissance ultrasonore (Cf. Figure III-24). Toutefois, la fragmentation est ici beaucoup plus rapide et continue pour atteindre une taille limite pour un temps infini de l'ordre de 200 nm.

Le dispositif d'excitation avec des US à forte puissance nous a permis de fragmenter davantage les granules. Une représentation en coordonnées logarithmiques permet d'affiner notre analyse.

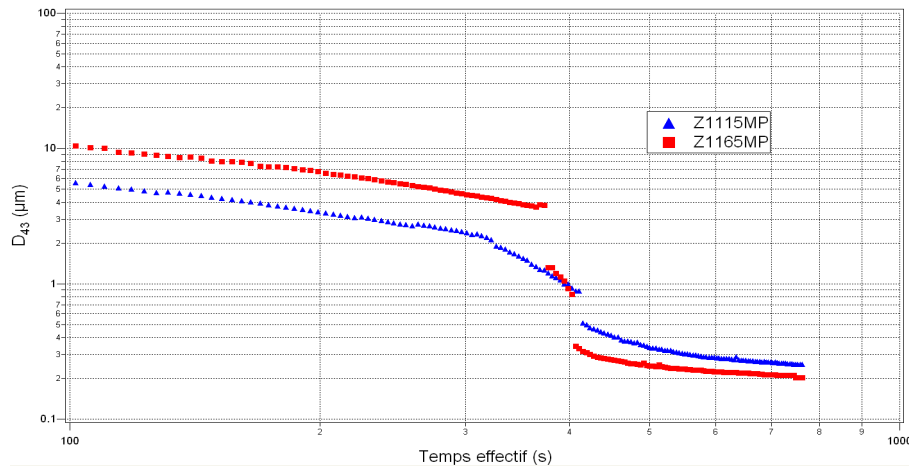


Figure III-36 : Événement brusque lors d'une sollicitation par ultrasons à forte puissance

	Temps caractéristique ( $\tau$ , s)	Diamètre de déclenchement de l'événement brusque ( $d_{43}$ , $\mu\text{m}$ )	Instant de déclenchement de l'événement brusque (s)
Z1115MP	201	$2,3 \pm 0,5$	$309 \pm 32$
Z1165MP	225	$3,8 \pm 0,5$	$373 \pm 32$

Tableau III-6 : Temps caractéristique pour les 300 premières secondes de sollicitation

La Figure III-36 peut-être découpée en trois zones sur l'échelle de temps. La première de 100 à 350 secondes correspond à une diminution lente de la taille des granules par un mécanisme de type érosion. La seconde zone, entre 350 et 420 secondes, correspond à une fragmentation brutale des agrégats pouvant être assimilé à un mécanisme de type désintégration. Enfin la dernière zone, au-delà de 420 secondes s'apparente à la première zone avec une diminution de la taille lente et régulière.

Un événement soudain et brusque apparaît sur la Figure III-36. En effet, après 380-400 secondes une fragmentation brutale des agglomérats apparaît : la taille passe de 3-4  $\mu\text{m}$  à 300-500 nm.

Pour mieux comprendre ce phénomène, nous allons procéder à une analyse paramétrique en faisant varier :

- ✓ la puissance
- ✓ la taille initiale des granules
- ✓ la quantité de silice en suspension

Ensuite, nous analyserons ces résultats pour identifier le critère principal gouvernant l'apparition de cet événement soudain.

### III.2.2.1. Etude paramétrique

Un bilan des différents paramètres que nous avons fait varier, et leur effet sur l'événement soudain vont être présentés.

Paramètres				Caractéristiques de l'événement brusque			
Silice	P (W)	d <sub>initial</sub> (μm)	Quantité de silice (g)	Instant de déclenchement (s)	d <sub>déclenchement</sub> (μm)	Energie effective de déclenchement (kJ)	Energie spécifique de déclenchement (kJ.g <sup>-1</sup> )
Z1115MP	300	280		309	2,3		
	300	>250		194	2,4		
	300	200- 250		207	2,3		
	300	125- 200		211	2,2		
	300	75- 125		237	2,2		
	300	<75		262	2,5		
	300	280	0,05	228	2,6	67,5	1350
	300	280	0,1	220	2,1	66,0	660
	300	280	0,15	322	2,1	96,6	644
	300	280	0,2	305	2,2	91,5	457
Z1165MP	300	280		373	3,8	66,0	
	300	>250		246	2,6		
	300	200-		267	2,4		

		250					
	300	125-200		237	2,4		
	300	75-125		246	2,6		
	300	<75		360	3,0		
	200	280		504	3,0	57,4	
	100	280		815	3,1	47,7	
	50	280		>1000	<8	/	

Nous allons passer à l'interprétation de ces résultats en étudiant les trois points mis en avant précédemment.

#### *III.2.2.2. Interprétation*

##### *III.2.2.2.1. Influence de la taille initiale des granules*

Pour affiner notre compréhension de cet événement catastrophique, et en particulier, pour savoir s'il se manifeste quelle que soit la taille initiale des granules (test de l'hypothèse 2), nous avons répété cette expérience pour différentes coupes granulométriques.

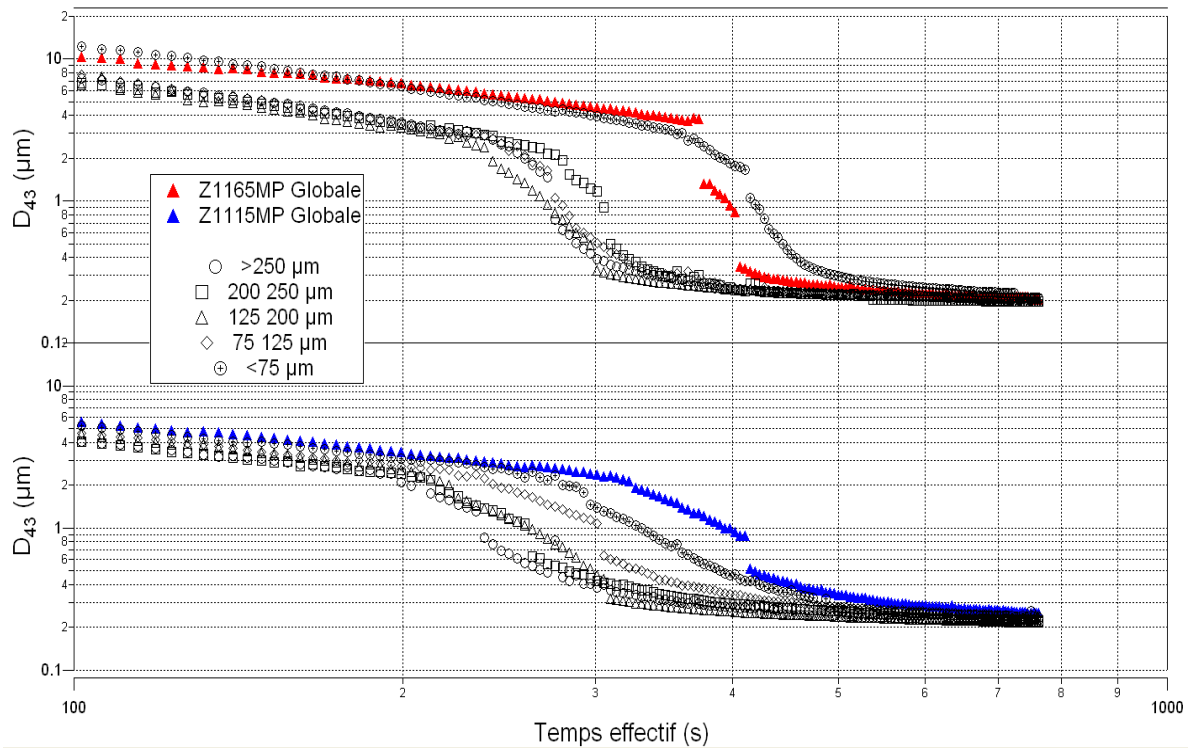


Figure III-37 : Influence de la taille des granules lors d'une sollicitation forte puissance (masse : 0,1 g de  $\text{SiO}_2$  dans 118 mL d'eau pure).

		Diamètre de déclenchement ( $d_{43}$ , $\mu\text{m}$ )	Instant de déclenchement (s)
Z1115MP	Globale	2,3	309
	>250 $\mu\text{m}$	2,4	194
	200-250 $\mu\text{m}$	2,3	207
	125-200 $\mu\text{m}$	2,2	211
	75-125 $\mu\text{m}$	2,2	237
	<75 $\mu\text{m}$	2,5	262
Z1165MP	Globale	3,8	373
	>250 $\mu\text{m}$	2,6	246
	200-250 $\mu\text{m}$	2,4	267
	125-200 $\mu\text{m}$	2,4	237
	75-125 $\mu\text{m}$	2,6	246
	<75 $\mu\text{m}$	3,0	360

Tableau III-7 : Taille des granules et instant de déclenchement de l'événement brusque

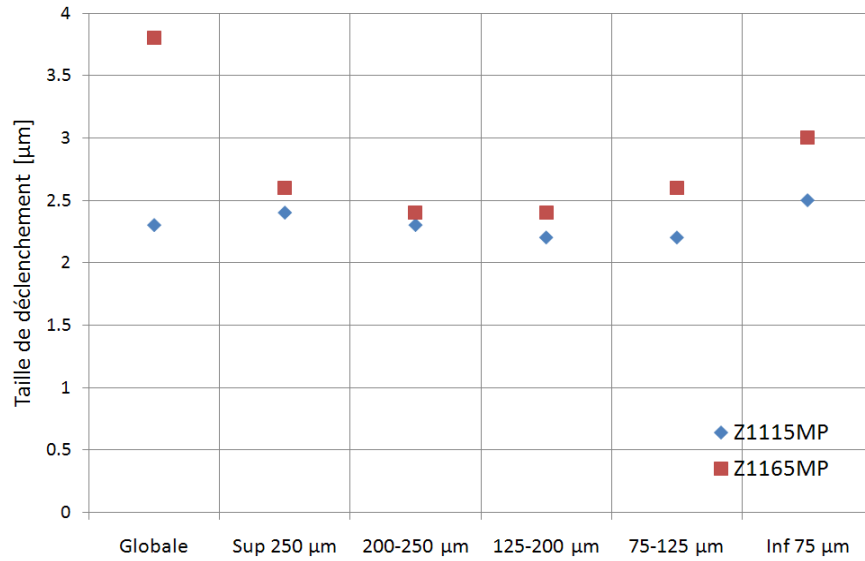


Figure III-38 : Diamètre des granules lors du déclenchement

La taille atteinte par les granules avant le déclenchement de la fragmentation brusque est très proche pour un même type de silice (avec différentes conditions) mais également entre les deux silices étudiées, et ceci quelle que soit la taille initiale des granules. Le diamètre des granules juste avant le déclenchement de l'événement semble jouer un rôle clé.

#### III.2.2.2.2. Influence de la puissance de sollicitation

Une étude est menée sur la puissance injectée. Les résultats pour quatre puissances différentes sont présentés sur la figure III-39.

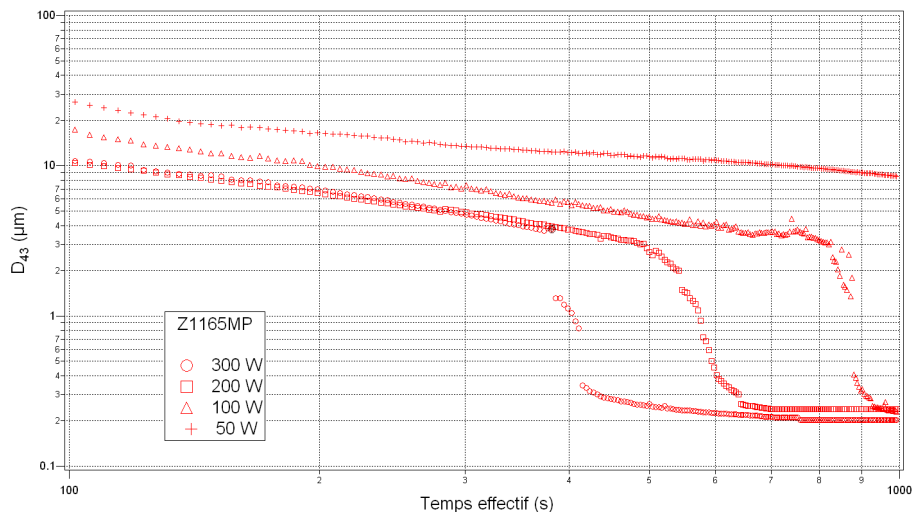


Figure III-39 : Influence de la puissance de sollicitation sur la fragmentation (masse : 0,1 g de  $\text{SiO}_2$  dans 118 mL d'eau pure).

Nous pouvons remarquer sur la Figure III-39 l'influence de la puissance sur la dispersion. En effet, plus la puissance est importante et plus la fragmentation se déroule de manière précoce.

	Puissance (W)	Diamètre de déclenchement ( $d_{43}$ , $\mu\text{m}$ )	Instant de déclenchement (s)
Z1165MP	50	< 8	> 1000
	100	3,1	815
	200	3,0	504
	300	3,8	373

Tableau III-8 : Taille et instant de déclenchement pour différentes puissances ultrasonores

Nous retrouvons, à nouveau, une taille de déclenchement de l'ordre de 3-4  $\mu\text{m}$ . La puissance injectée ne semble pas être le paramètre clé. Il est possible de noter sur la figure précédente que pour une puissance de 50 W, des durées de sollicitation très importantes (mais non mesurées) sont nécessaires pour obtenir cet événement brusque. Il est également possible de remarquer que la fragmentation brutale se passe après des durées d'ultrasons très différentes lorsque nous faisons varier d'autres paramètres comme ici la puissance. Ceci permet de mettre de côté l'hypothèse selon laquelle l'évènement brusque serait piloté par la durée.

#### III.2.2.2.1. Influence de la quantité de silice en suspensions

Enfin, une étude en énergie peut-être intéressante (Figure III-40) pour savoir si le déclenchement est lié à un paramètre énergétique. Nous avons représenté l'énergie effective qui correspond à l'énergie calculée avec le temps effectif de sollicitation introduit au Chapitre III.1.2.3.3 (soit :  $E_{crit} = P \cdot t_{crit}$ ).



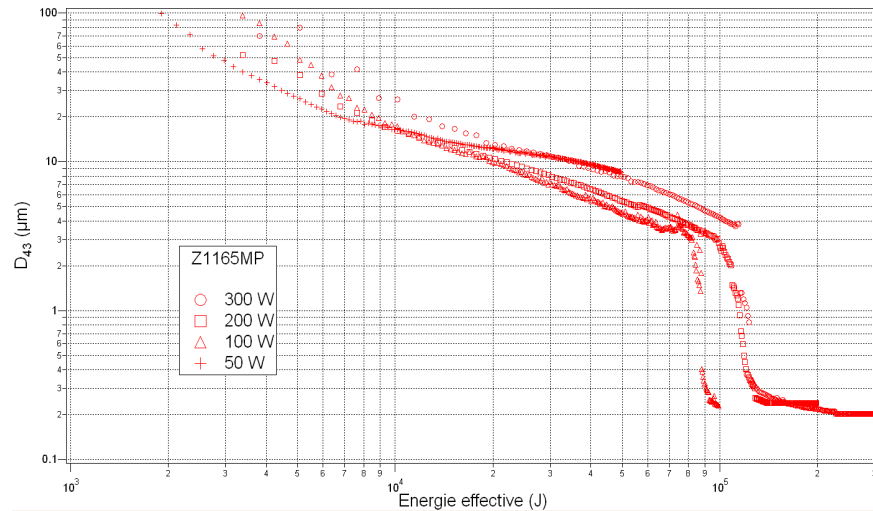


Figure III-40 : Évolution du diamètre des agglomérats en fonction de l'énergie injectée dans le système (masse : 0,1 g de  $\text{SiO}_2$  dans 118 mL d'eau pure).

	Puissance (W)	Diamètre de déclenchement ( $d_{43}$ , $\mu\text{m}$ )	Énergie effective de déclenchement (kJ)
Z1165MP	50	/	/
	100	3,1	47,7
	200	3,0	57,4
	300	3,7	66,0

Tableau III-9 : Taille et énergie effective lors du déclenchement pour différentes puissances ultrasonores

Les courbes en énergie permettent de remarquer que l'événement brusque observé précédemment se produit après avoir fourni des quantités d'énergie effectives différentes, mais de même ordre de grandeur pour une quantité de silice donnée (0,1 g). Nous allons maintenant essayer de voir si une énergie spécifique peut être définie, ce qui permettrait des dimensionnements plus aisés d'installation et aussi de mieux comprendre le phénomène. Pour cela, une série d'expériences a été réalisée avec des quantités de poudre différentes (0,05 g – 0,1 g – 0,15 g et 0,2 g). Les expériences seront conduites sur la silice commerciale Z1115MP qui se prête mieux à ce type d'essai, car elle est plus fragmentable. Les résultats sont présentés sur la Figure III-41.

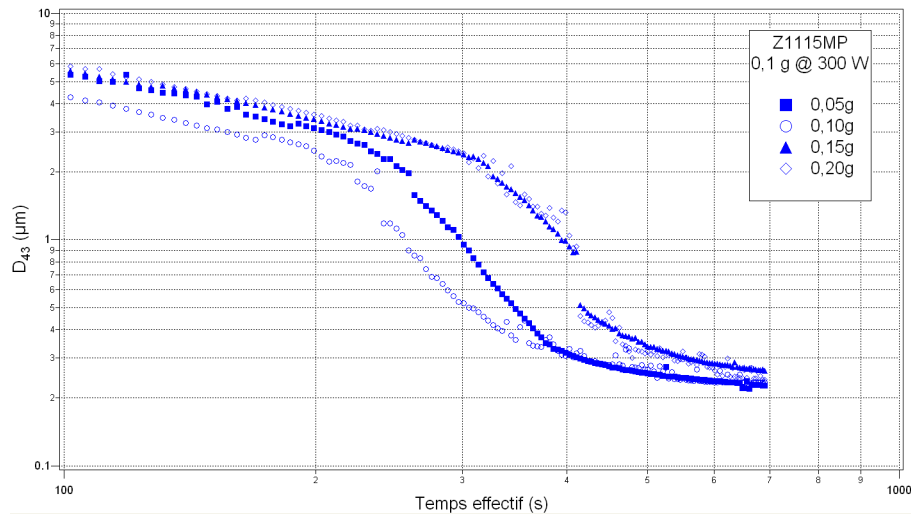


Figure III-41 : Influence de la quantité de poudre sur l'évènement catastrophique

Masse de silice (g)	Diamètre de déclenchement ( $d_{43}, \mu\text{m}$ )	Instant de déclenchement (s)	Énergie effective de déclenchement (kJ)	Énergie spécifique de déclenchement ( $\text{kJ.g}^{-1}$ )	Énergie superficielle de déclenchement ( $\text{kJ.m}^2$ )
0,05	2,6	228	67,5	1350	12
0,10	2,1	220	66,0	660	6
0,15	2,1	322	96,6	644	6
0,20	2,2	305	91,5	457	4

Tableau III-10 : Taille et instant de déclenchement pour différentes masses de silice Z1115MP (puissance US : 300 W, dans un volume de 118mL)

L'énergie effective et l'énergie spécifiques dépendent de la masse de poudre. Aucune loi simple de changement d'échelle ne peut être dégagée. Une hypothèse peut être avancée à savoir que la concentration de silice dans la suspension aqueuse intervient de façon complexe (interactions silice-silice dissipant de l'énergie quand la concentration augmente). Une augmentation de la concentration en silice engendre une réduction de l'énergie spécifique de déclenchement.

En conclusion, le critère de déclenchement de l'évènement catastrophique est la taille. En effet, que ce soit pour différentes puissances, pour différentes quantités de poudre ou taille initiale de granule, le déclenchement a lieu pour une taille de l'ordre de 3- 4  $\mu\text{m}$ . Cette taille caractéristique correspond à des entités qui composent le granule et qui sont observées par microscopie électronique à balayage.

### III.2.3. Influence du milieu de suspension sur la fragmentation des granules

Nous avons étudié jusqu'à présent la dispersion de granules de silice dans l'air et l'eau. Cependant, l'objectif est de disperser ces granules dans des milieux beaucoup plus visqueux comme les élastomères. Afin d'analyser l'influence du milieu de suspension sur la dispersion des granules, il est intéressant de comparer les résultats présentés précédemment avec ceux obtenus dans de l'élastomère.

Les analyses, effectuées par Boudimbou (Boudimbou 2011), ont été réalisées au moyen d'un système contrarotatif qui permet de solliciter en cisaillement un milieu composé d'élastomère et de granules de silice (Figure III-42). Un système optique permet de suivre la fragmentation et par conséquent l'évolution de la taille des granules. Les mesures présentées sur la Figure II.43 représente l'évolution de la taille d'un granule en suspension dans la matrice élastomère chargée de 15% en volume de billes de verre de 60 à 100  $\mu\text{m}$  de diamètre. Les mesures ont été faites en milieu modèle concentré c'est à dire un granule de silice dans un milieu élastomère chargé en billes de verre. Au cours de l'étude, la taille d'un seul granule est suivie.

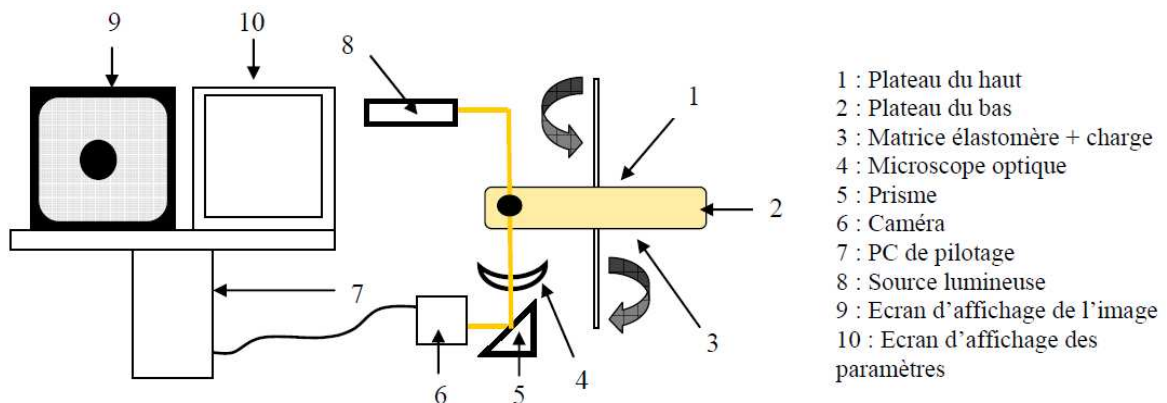


Figure III-42 : Schéma du dispositif contrarotatif (Boudimbou 2011)

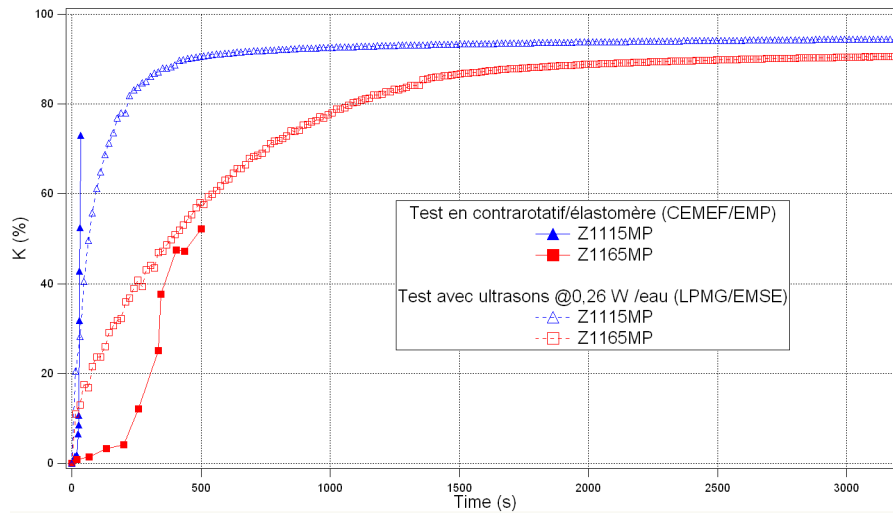


Figure III-43 : Influence du milieu de suspension sur la fragmentation

La Figure III-43 montre un comportement proche des deux silices lors d'une sollicitation par ultrasons dans l'eau ou par cisaillement dans un élastomère. En effet, nous retrouvons une fragmentation très rapide pour la Z1115MP par rapport à la Z1165MP.

Le choix a été fait de prendre une puissance de 0,26 W en ultrasons. Lors d'une sollicitation avec une puissance ultrasonore plus importante (comme par exemple 26 W), il est plus délicat de discriminer les différentes silices. En effet, elles vont chacune se fragmenter très rapidement.

Enfin, les deux systèmes permettent de travailler sur des échantillons complètement différents. Dans l'eau, nous étudions un ensemble de granules et le système mis en place nous permet de réaliser un suivi de la fragmentation par la taille des granules. Dans l'élastomère, le système d'optique du module contrarotatif permet, grâce à la caméra dont il est équipé, de mieux décrire les mécanismes de fragmentation. Ces deux techniques donnent donc des résultats complémentaires pour la compréhension de la fragmentation.

### **III.3. Conclusions : caractérisation de la fragmentation**

Ce chapitre nous a permis, dans un premier temps, d'introduire les différents dispositifs expérimentaux mis au point dans le but d'étudier la fragmentation des granules. Après le passage en revue des différentes techniques, nous avons retenu deux dispositifs de sollicitation dans l'air (impact sur paroi et lit fluidisé) et un dispositif en milieu liquide avec une sollicitation au moyen d'ultrasons. Ces tests ont été utilisés pour l'étude de la fragmentation de granules de silice.

L'analyse des silices industrielles a mis en évidence une différence du point de vue du mécanisme de fragmentation. Que ce soit lors de tests effectués dans l'air (impact sur paroi, lit fluidisé) ou dans l'eau (ultrasons), nous obtenons pour chaque silice des procédés de fragmentation différents.

Les tests dans l'air ont permis de noter que la silice Z1115MP formait plus de fines que la Z1165MP (passant à 50  $\mu\text{m}$  de 13% contre 6%) pour les deux tests envisagés. Ceci suggère des mécanismes de fragmentation différents.

Les tests réalisés sur une suspension de silice ont permis dans un premier temps, au moyen de sollicitation par ultrasons à faible puissance, une évolution exponentielle de la taille avec le temps de sonification. Cette étude a permis d'obtenir plusieurs paramètres dont un temps caractéristique. Ce temps caractéristique est indépendant de la taille pour la Z1115MP mais pas pour la Z1165MP. Ceci peut être expliqué par une différence morphologique entre les deux silices comme par exemple la présence d'une croûte plus épaisse pour la Z1165MP.

Les mesures réalisées avec une sonde ultrason à forte puissance nous ont permis d'observer un événement brusque se produisant lorsque les granules ont atteint une taille limite de l'ordre de 3-4  $\mu\text{m}$ . Lorsque cette taille est atteinte, les fragments se désintègrent pour former des fragments de 200-300 nm.

Cette étude sur le comportement à une sollicitation mécanique montre des différences de comportement entre les deux silices. D'un côté, la silice Z1115MP qui se fragmente suivant un mécanisme de type érosion/désintégration et de l'autre, la Z1165MP avec un mécanisme de type érosion/rupture. Il a également été noté que la silice Z1115MP se fragmentait plus rapidement que la Z1165MP. L'étude a mis en avant l'utilité de l'additif 3 sur la fragmentation car il accélère la cinétique de fragmentation. Enfin, la comparaison effectuée entre les milieux d'étude (air/eau/élastomère) a permis de démontrer que le milieu de suspension n'avait pas d'influence sur le mécanisme de fragmentation. Les études dans l'air/eau/élastomère apparaissent donc complémentaires du fait de modes de sollicitation différents.

# Chapitre IV. Modélisation de la fragmentation

L'objectif de ce chapitre est de mieux cerner les mécanismes à l'œuvre lors de la fragmentation de granules de silice soumis à des ultrasons en utilisant un bilan de population. Le bilan de population va s'exprimer dans notre étude au travers des classes de taille qu'un objet va occuper après sa fragmentation. Pour ce faire, la démarche entreprise a consisté à :

- Choisir une méthode de modélisation pour effectuer le bilan de population : modèle matriciel plutôt que cinétique
- Développer le programme
- Choisir les variables les plus adaptées (fonctions, coefficients)
- Application du modèle aux silices

Nous allons revenir sur chacune de ces étapes afin d'argumenter les choix effectués tout au long de notre étude. Puis nous nous intéresserons aux résultats.

## **IV.1. Choix de la méthode de modélisation**

Le choix a été fait de travailler avec un modèle matriciel. Ce moyen de modélisation présente l'avantage de pouvoir manipuler aisément de grandes séries de valeurs. Nous nous sommes donc basés sur le modèle de Broadbent et Callcott (1956). Ils ont exprimé, à un instant  $(t+\Delta t)$ , la répartition  $[P]$  dans les différentes classes de taille des fragments comme le produit d'une matrice  $[X]$  et de la distribution  $[f]$  à l'instant  $t$ .

$$[P]=[X].[f]$$

IV-1

La matrice  $[X]$  a été développée pour faire intervenir une matrice de sélection  $[S]$  qui représente la probabilité qu'un granule de taille  $d_u$  se fragmente et une matrice de fragmentation  $[B]$  qui indique comment un granule de taille donnée ( $d_u$ ) va, à la suite d'un événement, se répartir au sein des différentes classes de taille.

$$[X] = [B][S] + [I] - [S] \quad \text{avec } [I] \text{ la matrice identité}$$

IV-2

La modélisation va donc consister à choisir et à optimiser les fonctions de sélection et de fragmentation de manière à avoir un modèle le plus proche possible des valeurs expérimentales.

### IV.2. Développement du programme

Le programme a été écrit sur le logiciel Matlab. Nous allons dans cette partie détailler les différentes étapes intervenant dans le programme.

Il est possible, dans un premier temps de schématiser le programme par :

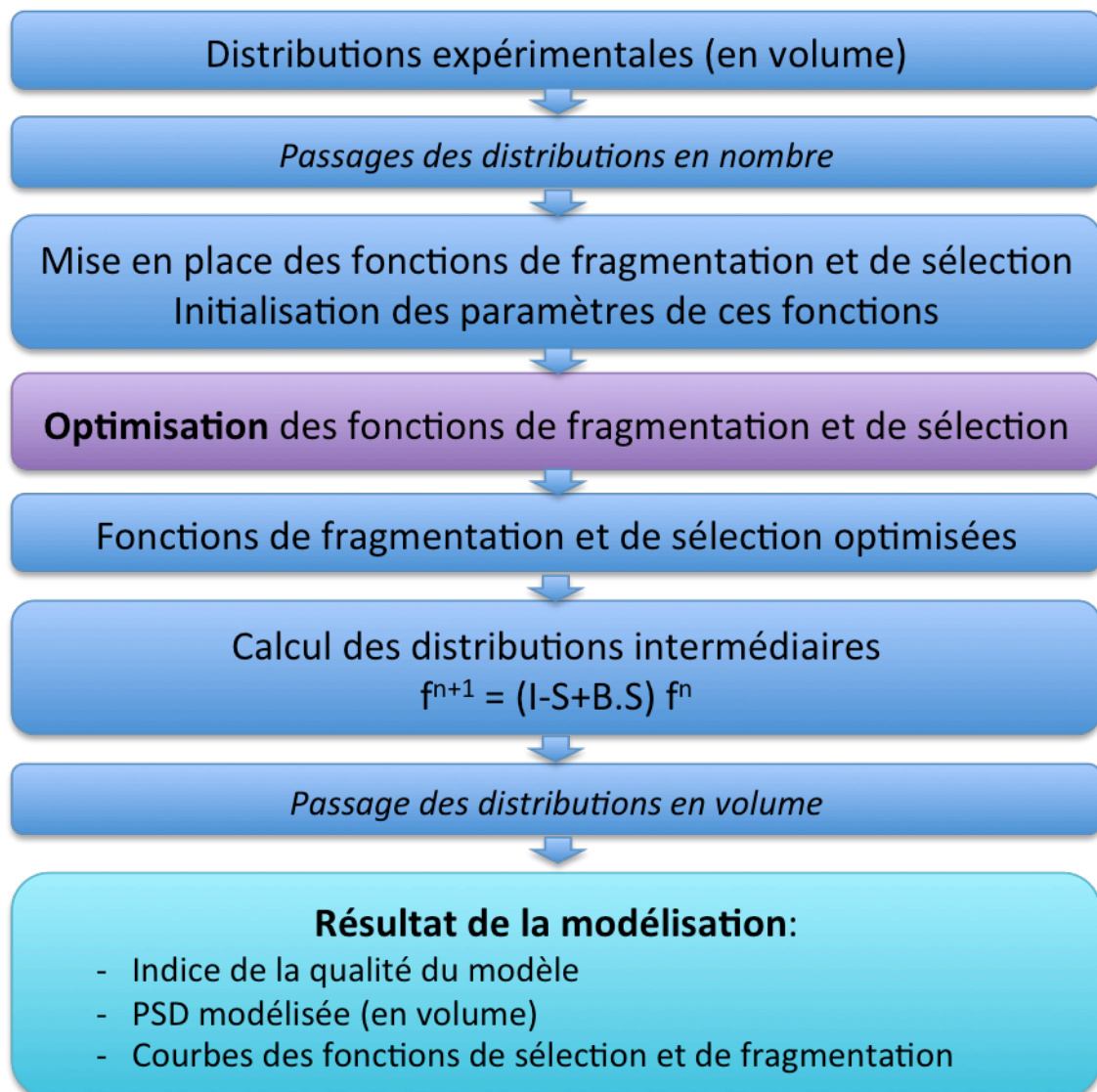
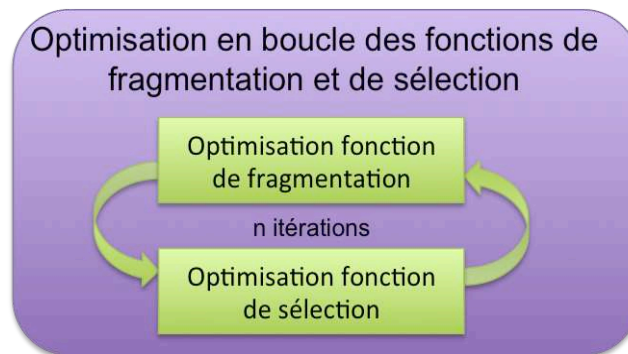


Figure IV-1 : Vue schématique du procédé employé pour la modélisation

La modélisation que nous avons réalisée se base sur des données expérimentales et plus précisément sur les distributions granulométriques en volume. Ces données serviront de référence. La modélisation se faisant en nombre, il est nécessaire d'exprimer les données de référence dans cette base.

L'étape suivante nécessite l'introduction de différentes fonctions mathématiques (notée  $f_{(v,u)}^M$  ou  $M=1, 2, 3\dots$ ) qui seront utilisées pour exprimer les fonctions de fragmentation et de sélection. Il est à noter que nous ne sommes pas limités au niveau du nombre de fonctions de fragmentation et de sélection. Toutefois, la multiplication de celle-ci engendre une augmentation du nombre de paramètres à optimiser et discrédite notre modèle. Une fois ces données initiales entrées dans le programme, une étape d'optimisation est menée. Elle consiste en un ajustement des paramètres qui interviennent dans les fonctions introduites, de manière à être le plus proche possible de la distribution de référence. La démarche employée pour optimiser les fonctions consiste en une succession de boucle d'optimisation qui peut être schématisée de la manière suivante :



*Figure IV-2 : Schéma global de l'optimisation des fonctions de fragmentation et de sélection*

Pour une meilleure compréhension de l'optimisation, il est possible de s'intéresser à l'optimisation d'une fonction. Elle suit le protocole suivant :

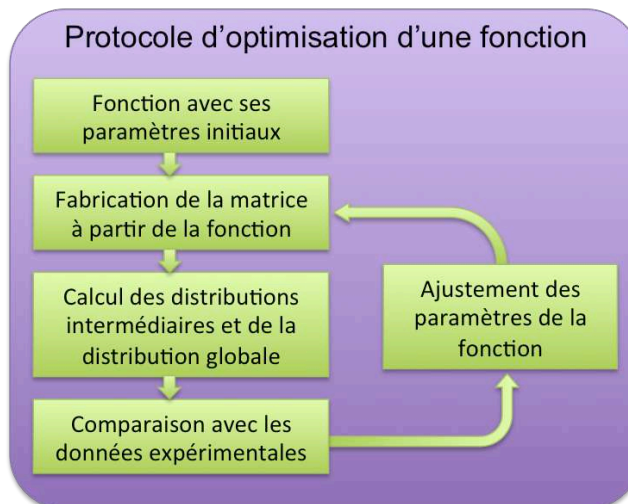




Figure IV-3 : Schéma du protocole d'optimisation d'une fonction

Ce protocole permet un ajustement optimal des différents paramètres intervenant dans les fonctions de fragmentation et de sélection.

Il est important, lors de l'optimisation des fonctions de vérifier que certaines contraintes physiques sont bien respectées au niveau de la fonction de fragmentation.

✓ La conservation de la masse doit être vérifiée. Si l'on fait l'hypothèse que la masse volumique des micropertes ne varie pas significativement avec la taille des granules ou des fragments, alors la conservation de la masse est équivalente à la conservation du volume. Dans le cas de deux fonctions de fragmentation, cela peut s'écrire :

$$\begin{cases} V_u = \sum_{v=1}^u B_{(v,u)}^1 \cdot V_v \\ V_u = \sum_{v=1}^u B_{(v,u)}^2 \cdot V_v \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} V_v = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d_v}{2}\right)^3 \\ V_u = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d_u}{2}\right)^3 \end{cases}$$

$$\text{soit } d_u^3 = \sum_{v=1}^u B_{(v,u)}^i \cdot d_v^3 \quad \text{pour } i = 1 \text{ ou } 2$$

IV-3

avec  $V_u$  la masse du granule initial

$V_v$  la masse des fragments.

✓ La positivité des éléments de la matrice B :

$$B_{(v,u)} \geq 0 \quad \text{pour tout } (v,u)$$

IV-4

Nous pouvons revenir à notre schéma de la Figure IV-1. Nous avons les fonctions qui sont optimisées. Une reconstruction de la distribution en nombre est alors envisageable en utilisant l'équation :

$$f^{n+1} = (I - K_1 + B_1 K_1 - K_2 + B_2 K_2) \cdot f^n$$

$$\text{soit} \quad f^{n+1} = (I - K' + B' K') \cdot f^n$$

$$\text{avec } K' = \sum_M K_M \quad \text{et} \quad B' = \frac{\sum_M B_M K_M}{\sum_M K_M} \quad \text{avec } M \text{ qui représente chacun des mécanismes } (M=1, 2, 3 \dots)$$

IV-5

Les résultats obtenus en nombre sont ensuite exprimés en volume de manière à pouvoir les comparer aux données expérimentales de référence. Nous récupérons au final plusieurs informations que sont la distribution en taille des particules du modèle, la fonction de fragmentation et la fonction de sélection. Nous pouvons également introduire un paramètre permettant une quantification de la qualité du modèle. Celui-ci est la différence au sens des moindres carrés entre les données expérimentales et interpolées. Ce paramètre sera un critère important pour juger notre modélisation.

### IV.3. Modélisation de la fragmentation de granules de silice

#### IV.3.1. Choix des fonctions de la modélisation

##### **Fonction de sélection**

La fonction de sélection correspond à la probabilité qu'un granule de taille  $u$  se fragmente. Nous imposons à cette fonction la forme suivante :

$$K_{(u,u)}^m = k_1^m \cdot \exp(k_2^m \cdot u + k_3^m \cdot u^2 + k_4^m \cdot u^3)$$

IV-6

Cette équation correspond à un polynôme de degré 3 dans un repère logarithmique. Cette forme de fonction de sélection n'est pas courante. D'autres fonctions ont été testé (fonction puissance, fonction en cotan) mais n'ont pas permis d'obtenir des modèles de bonne qualité.

##### **Fonctions de fragmentation**

La fonction de fragmentation indique comment un granule de taille donnée ( $d_u$ ) va, à la suite d'un événement, se répartir au sein des différentes classes de taille. Nous avons :

$$B(v, u) = b_1(u) \cdot f_{(v,u)}^m$$

IV-7 fonction de fragmentation

avec  $b_1(u)$  une fonction permettant de décrire la conservation du volume (voir la conservation de la masse en posant l'hypothèse que la masse volumique est indépendante de la taille des granules).

Afin de respecter la conservation du volume, nous pouvons écrire :

$$b_1(u) = \frac{d_u^3}{\sum_v f_v \cdot d_v^3}$$

IV-8 Paramètre de conservation du volume

Dans ce travail, nous avons testé trois formes différentes pour la fonction de fragmentation. Chacune correspond à un mécanisme particulier et l'on cherche à savoir, lequel d'entre eux est prépondérant.

## Fonction A

La première fonction de fragmentation introduite s'écrit :

$$f_{(d_v, d_u)}^A = \left(1 - \frac{d_v}{d_u}\right)^{b_2^A}$$

### IV-9 (notée A par la suite)

Si nous fixons le diamètre initial  $d_u$ , cette expression peut être physiquement interprétée comme une réduction de la taille du granule initial par érosion.

Nous pouvons regarder l'effet de cette fonction sur des granules de  $d_u = 300 \mu\text{m}$ .

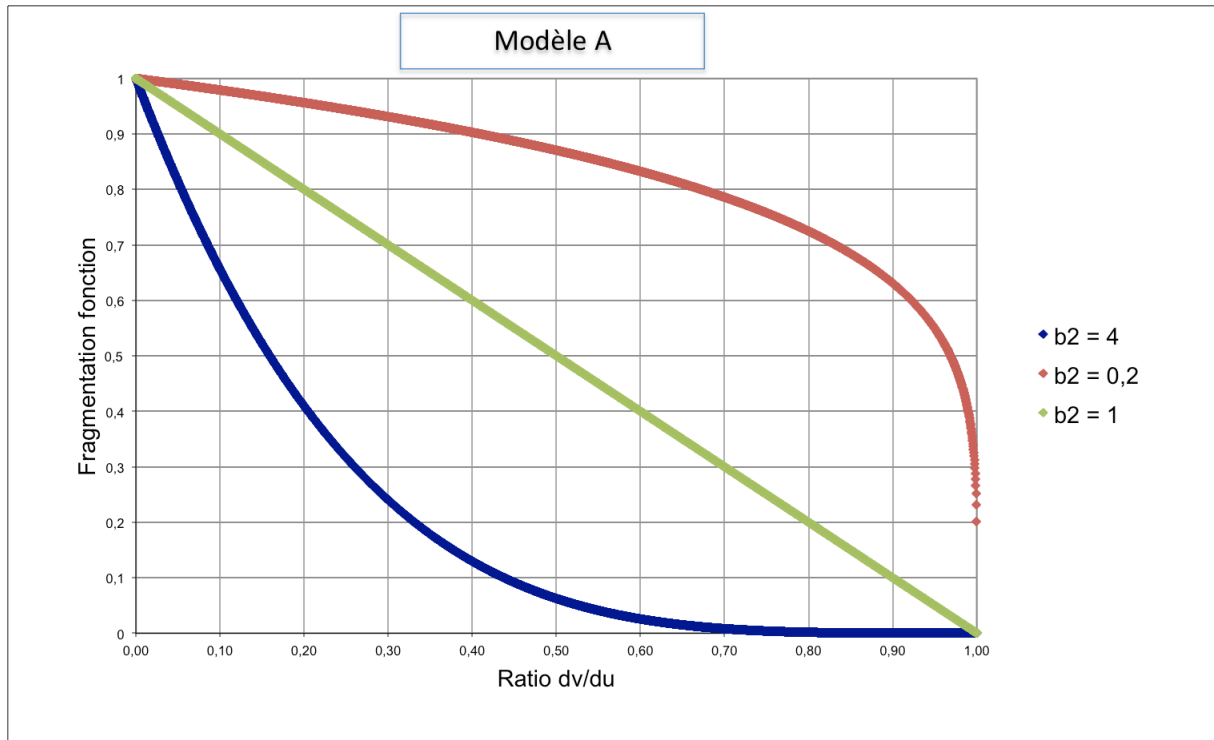


Figure IV-4 : Répartition des fragments issus de granules de  $300 \mu\text{m}$  pour trois coefficients  $b_2^A$  de l'équation IV-9.

Cette première fonction de fragmentation permet d'avoir différents résultats suivant la valeur de  $b_2^A$ . En effet, pour une valeur de  $b_2^A$  faible, la distribution après fragmentation s'étale sur une grande partie de la gamme de classe de taille. Ce qui correspond à un mécanisme de type érosion (car présence de petits fragments, s'étalant sur une large gamme de tailles et de fragments de taille proche du granule initial). Cela peut également permettre de

décrire la rupture (population de tailles intermédiaires). En revanche, pour des valeurs de  $b_2^A$  plus élevées ( $b_2^A = 4$ ), la distribution finale est composée uniquement de fines particules. Dans ce cas, nous avons un mécanisme de type désintégration. Il est donc possible, de décrire plusieurs mécanismes avec cette première fonction.

✓ Fonction B

$$f_{(d_v, d_u)}^B = \exp\left(-b_2^B \cdot \frac{d_v}{d_u}\right)$$

IV-10 (notée B par la suite)

Cette forme de fonction se rapproche de celle introduite par Broadbent (Broadbent & Callcott 1956).

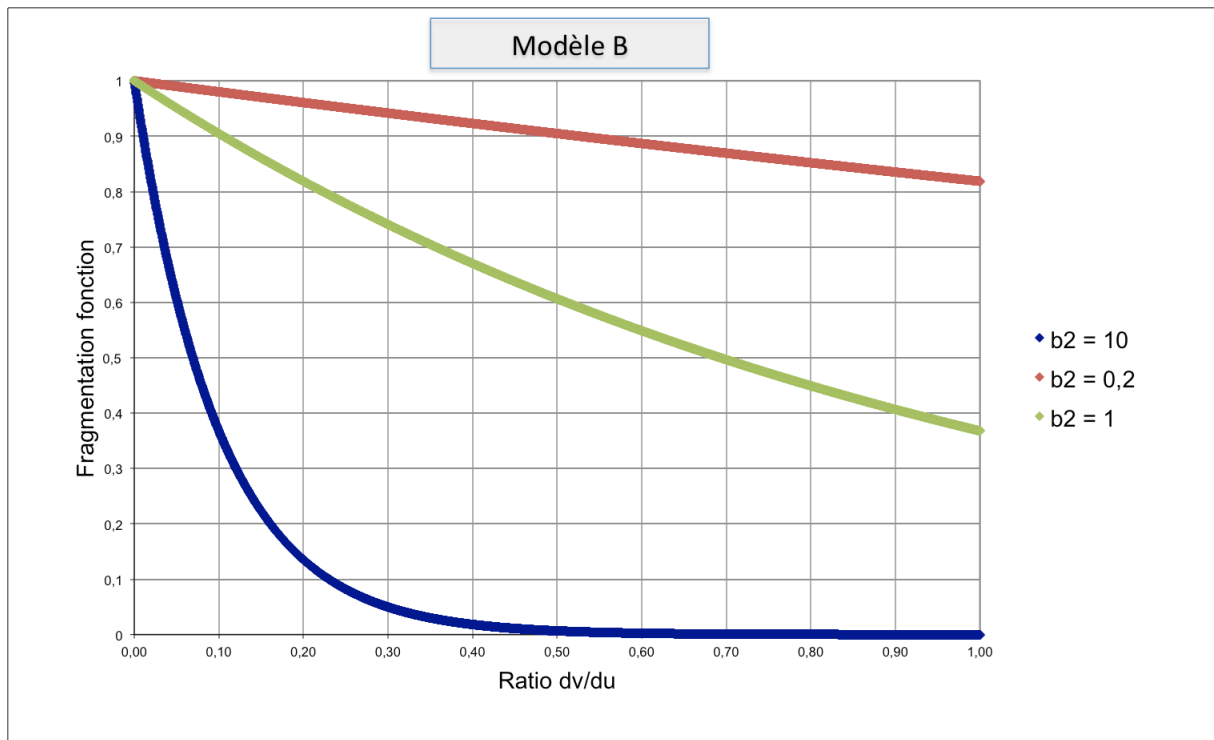


Figure IV-5 : Répartition des fragments issus de granules de 300 µm pour trois coefficients  $b_2^B$  de l'équation IV-10.

Cette seconde fonction de fragmentation donne le même type de distribution que la première fonction introduite pour certains paramètres  $b_2^B$  (modèle A :  $b_2^B > 1 \Leftrightarrow$  modèle B :  $b_2^B > 1$ ). En revanche, pour des valeurs de  $b_2^B < 1$ , cette fonction de fragmentation permet, de conserver une quantité importante de gros granules (de tailles inchangées) tout en formant des particules fines et de tailles intermédiaires.

✓ Fonction C

La troisième fonction C correspond à la somme de deux gaussiennes.

$$f_{(d_v, d_u)}^C = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot b_3^C} \cdot \exp\left(\frac{-(d_v - b_2^C)^2}{\sqrt{2\pi} \cdot b_3^C}\right) + \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot b_5^C} \cdot \exp\left(\frac{-(d_u - d_v - b_4^C)^2}{\sqrt{2\pi} \cdot b_5^C}\right)$$

IV-11 (notée C par la suite)

La première gaussienne est centrée sur  $b_2^C$ , et de largeur  $b_3^C$ . Cette première distribution représente les fragments de faible taille. La seconde gaussienne est centrée sur  $(d_u - b_4^C)$  et de largeur  $b_5^C$ . Les valeurs de ces quatre coefficients permettent de modifier les deux modes de la distribution.

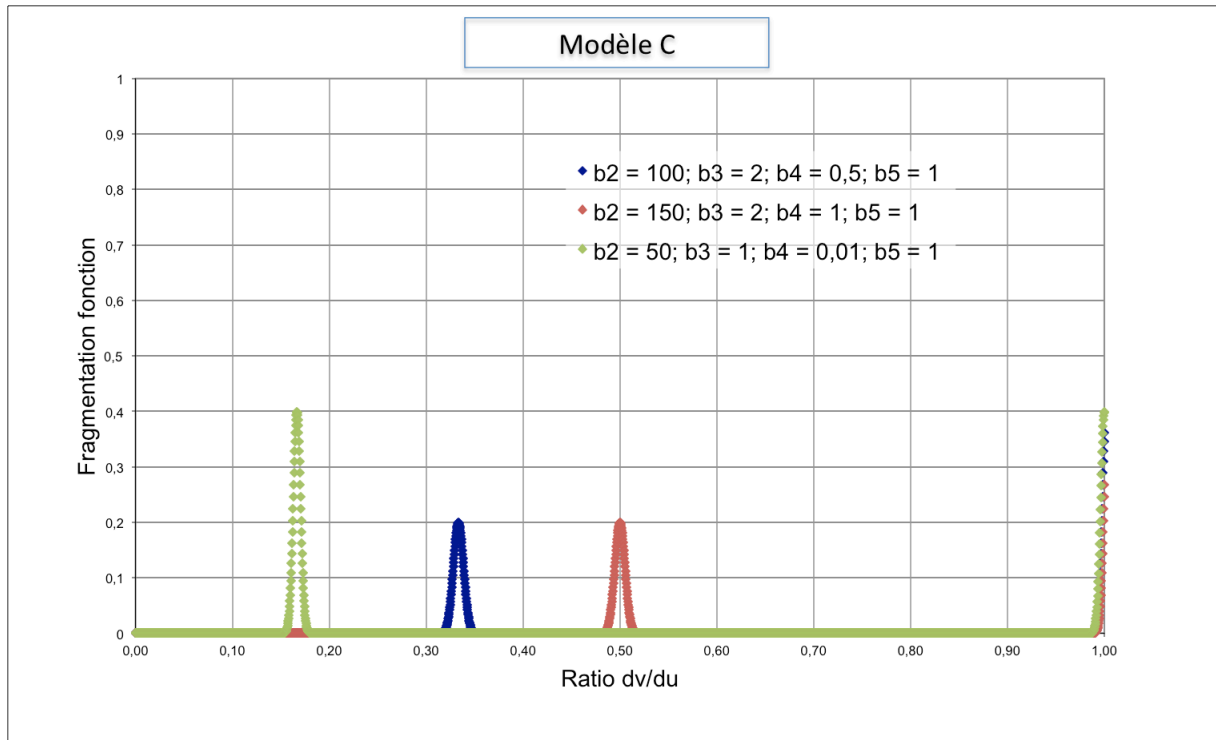


Figure IV-6 : Répartition des fragments issus de granules de 300 µm pour trois jeux de coefficients de l'équation IV-11.

Cette troisième fonction de fragmentation permet, d'obtenir des distributions présentant une population de fines et une seconde population proche de  $d_u$ . Ceci nous rappelle les distributions introduites par Bohin (Bohin 1996), pour le mécanisme d'érosion (Cf. I.4.1). Les tests présentés sur la Figure IV-6 permettent de vérifier l'influence des quatre paramètres sur la distribution. Cette équation permet de représenter des mécanismes de type désintégration.

### IV.3.1. Résultats de la modélisation

### IV.3.1.1. Etude préliminaire : plan d'expérience

La démarche adoptée pour la modélisation est progressive. Nous sommes partis d'un système présentant une faible quantité de paramètres ajustables c'est à dire une seule fonction de fragmentation et une seule fonction de sélection. Puis, nous avons augmenté progressivement le nombre de paramètres ajustables en couplant plusieurs fonctions de fragmentation.

Afin de réaliser ces tests, un plan d'expérience est suivi. Les tests réalisés utilisent une, deux, ou trois fonctions de fragmentation différentes. Afin de comparer les résultats après optimisation, la différence au sens des moindres carrés est calculée. Plus cette valeur sera faible et plus le modèle sera proche de l'expérience. Le plan d'expérience ainsi que les résultats au travers de la qualité du modèle après 500 itérations sont présentés dans le Tableau IV-1.

Combinaison des modèles	Z1115MP	Z1165MP
A	960	51 538
B	935	51 538
C	1447	46 598
A + A	846	38940
B + B	831	36548
C + C	978	41654
A + B	<b>58</b>	<b>297</b>
A + C	137	516
B + C	196	360
A + B + C	<b>58</b>	<b>223</b>

Tableau IV-1 : Valeurs de la qualité du modèle pour plusieurs système de fonctions de fragmentation pour les silices Z1115MP et Z1165MP

Les résultats du Tableau IV-1 indiquent la nécessité d'avoir plusieurs fonctions de fragmentation pour la modélisation. Ils permettent également d'identifier des fonctions de fragmentation adaptées à chacune des silices. La nécessité d'avoir plusieurs fonctions indique la présence de plusieurs mécanismes lors de la fragmentation. Nous choisissons, à la vue de ces valeurs de qualité de modèle, une fonction de fragmentation composée des fonctions A+B

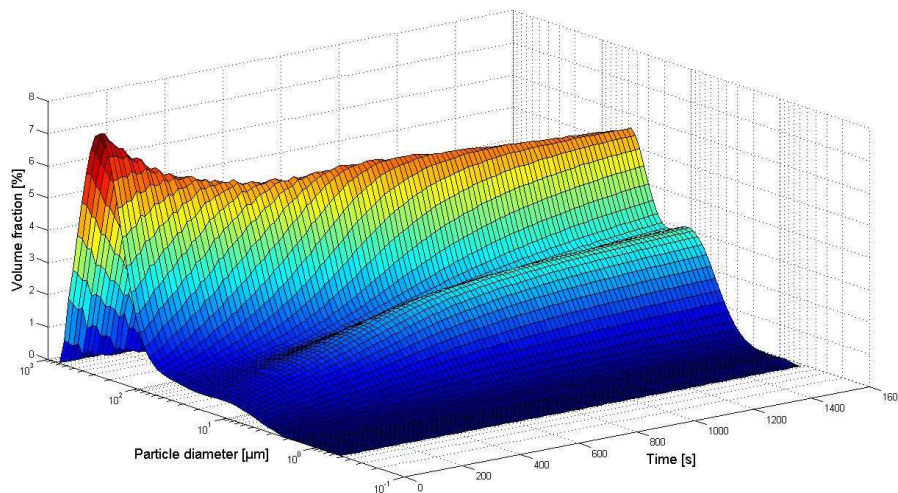
et A+B+C. Nous allons approfondir notre étude sur ces deux systèmes de fonctions pour les silices Z1115MP et Z1165MP.

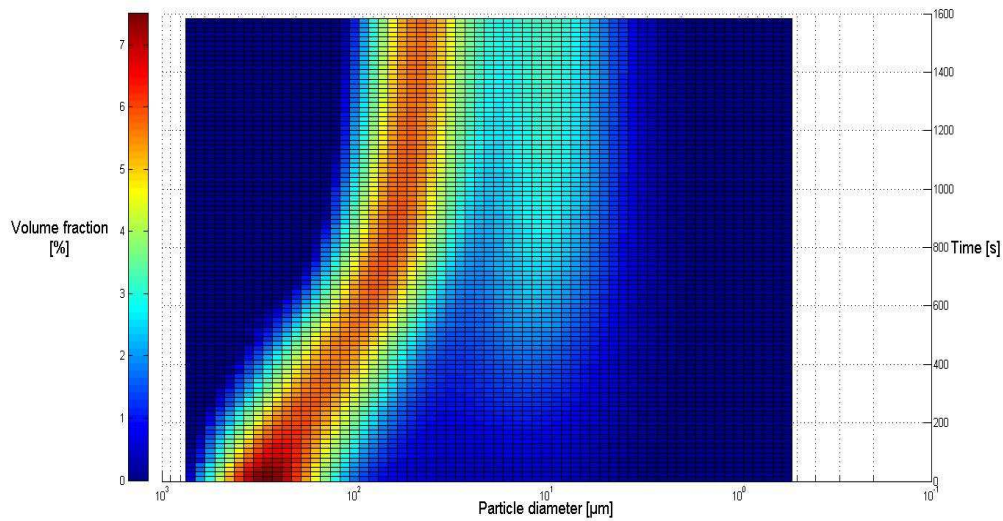
Enfin, il est important de noter qu'en augmentant le nombre de fonctions de fragmentation, nous augmentons le nombre de paramètres ajustables et discréditons notre modélisation. De plus, nous verrons par la suite qu'une augmentation excessive des paramètres ne permet pas forcément d'améliorer le modèle.

### IV.3.1.2. Résultats

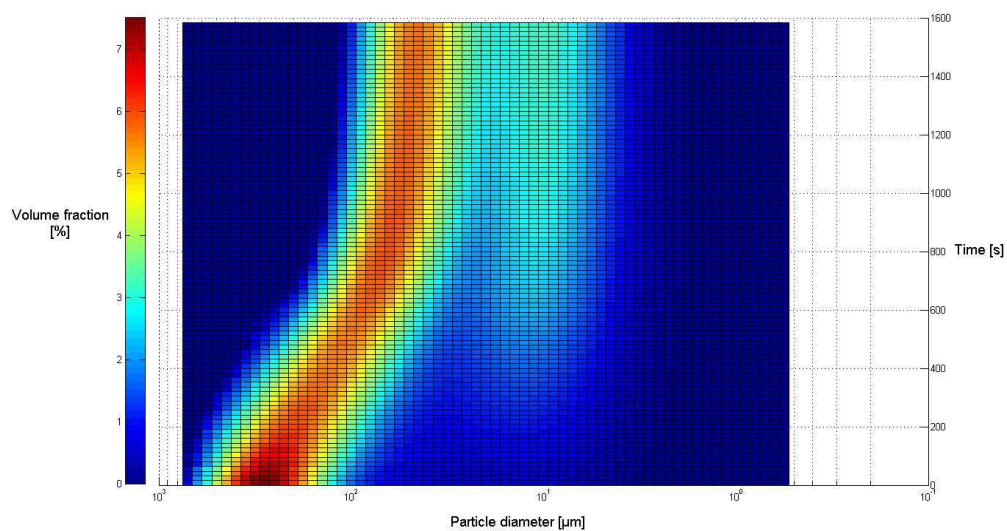
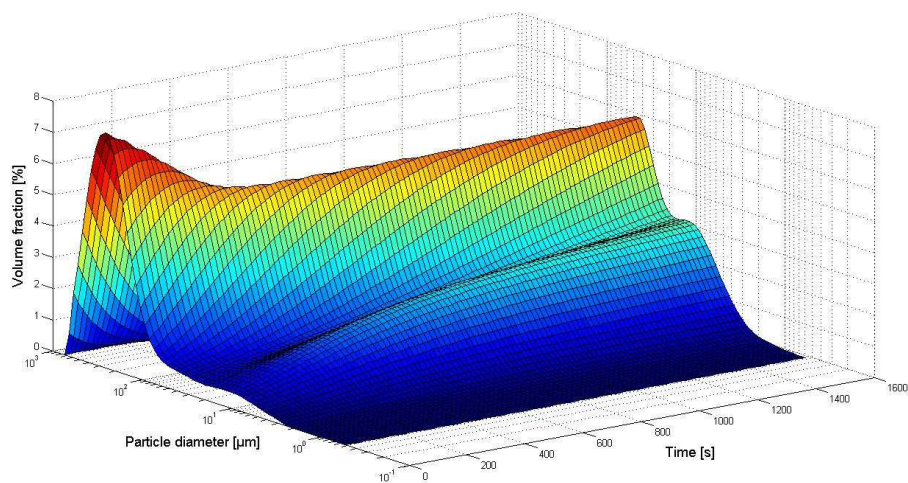
Nous pouvons désormais nous intéresser aux résultats de la modélisation au moyen du programme mis en place.

#### Z1165MP : données expérimentales





Z1165MP - Modèle A + B





## Z1165MP - Modèle A + B + C

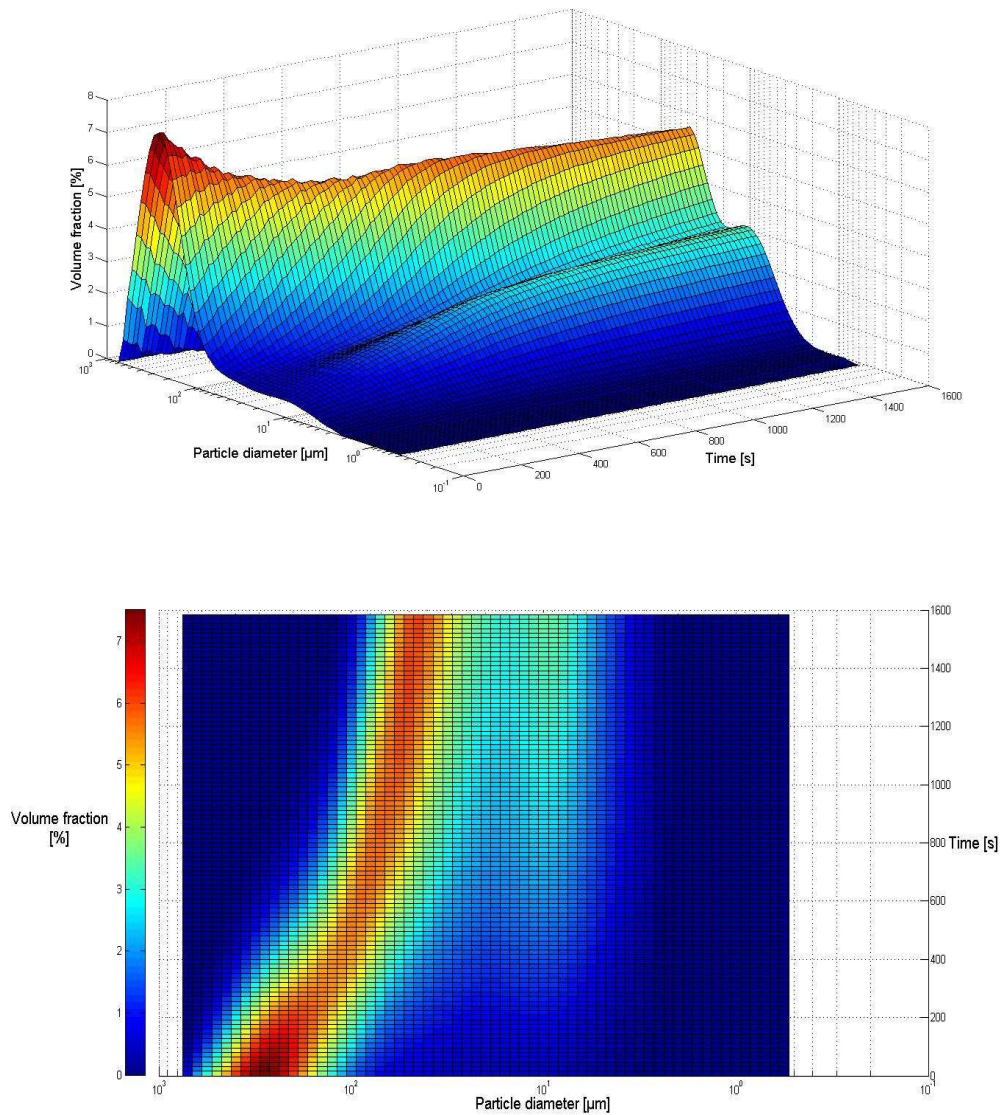
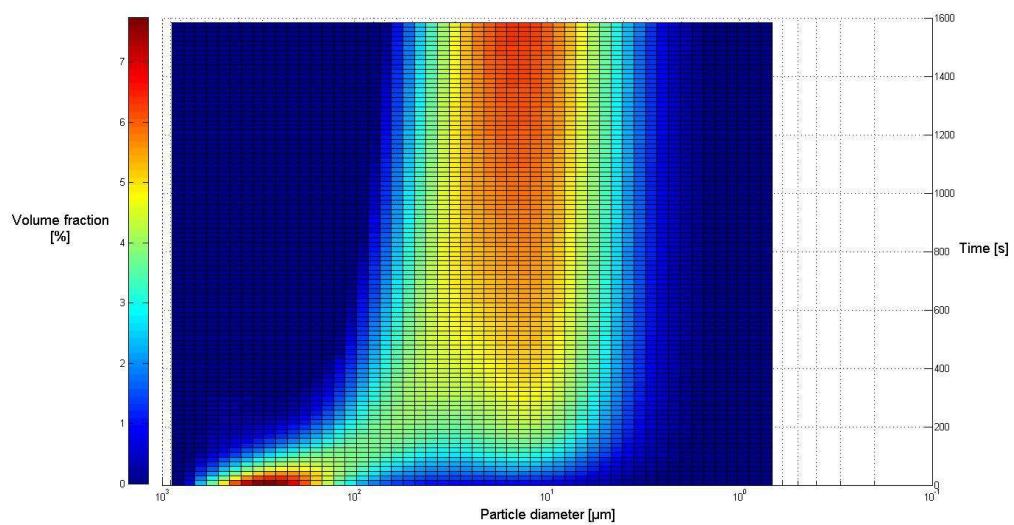
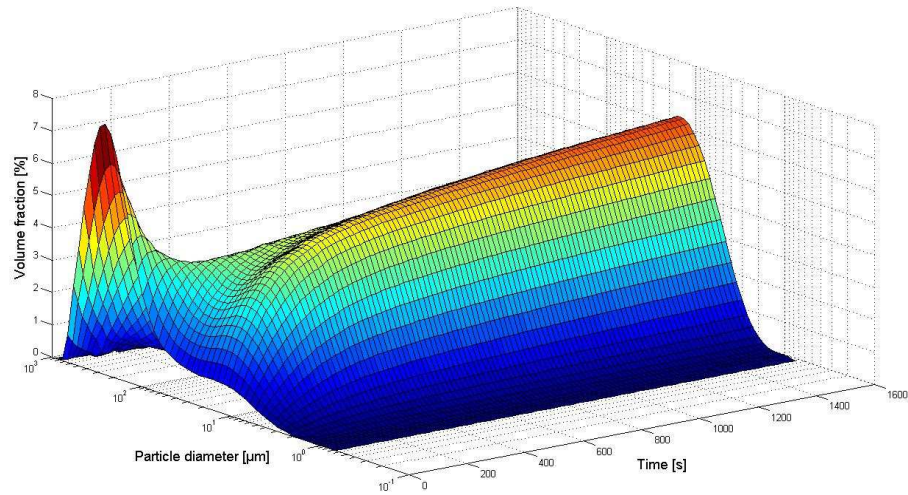


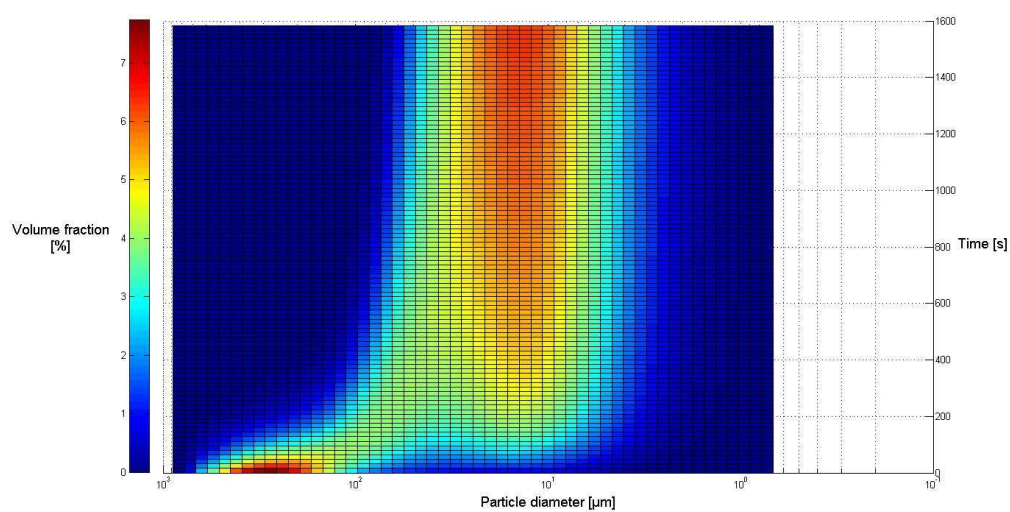
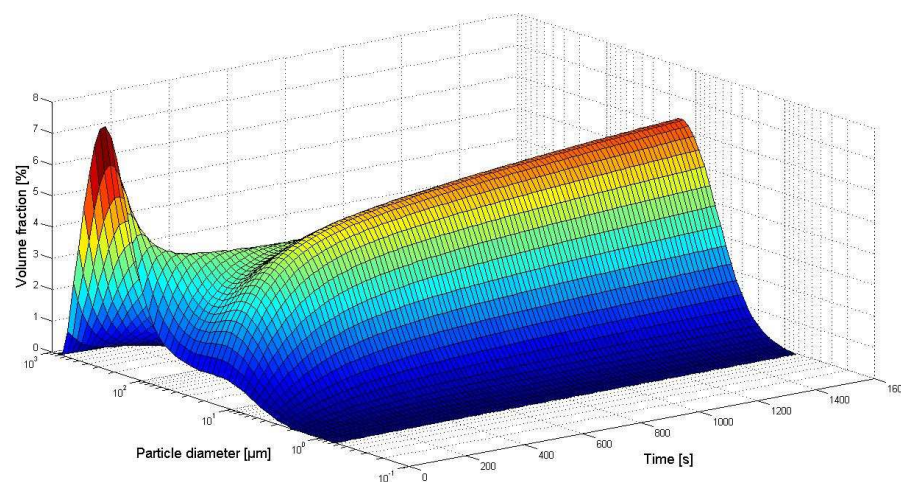
Figure IV-7 : Représentation en 3D de l'évolution de la distribution (expérience et modèles) lors de la fragmentation par ultrasons à 2,6 W pour la silice Z1165MP

La présence de la fonction C permet de rendre compte des discontinuités qui apparaissent sur la courbe 3D expérimentale. Nous pouvons noter en particulier la légère bosse qui apparaît vers 600-800 s pour la population principale. Celle-ci est bien reproduite dans le cas du modèle A+B+C.

## Z1115MP : données expérimentales

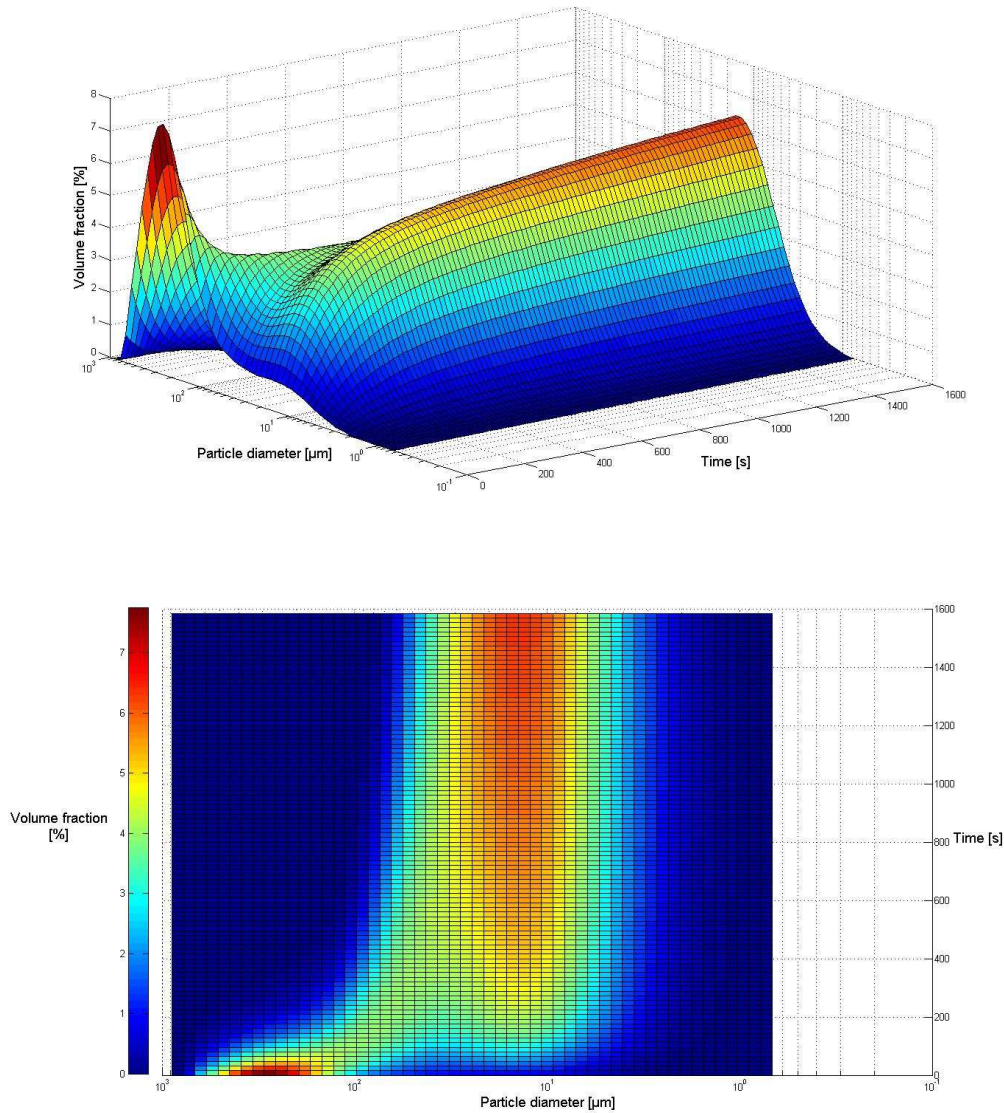


## Z1115MP - Modèle A + B





## Z1115MP - Modèle A + B + C



*Figure IV-8 : Représentation en 3D de l'évolution de la distribution (expérience et modèles) lors de la fragmentation par ultrasons à 2,6 W pour la silice Z1115MP*

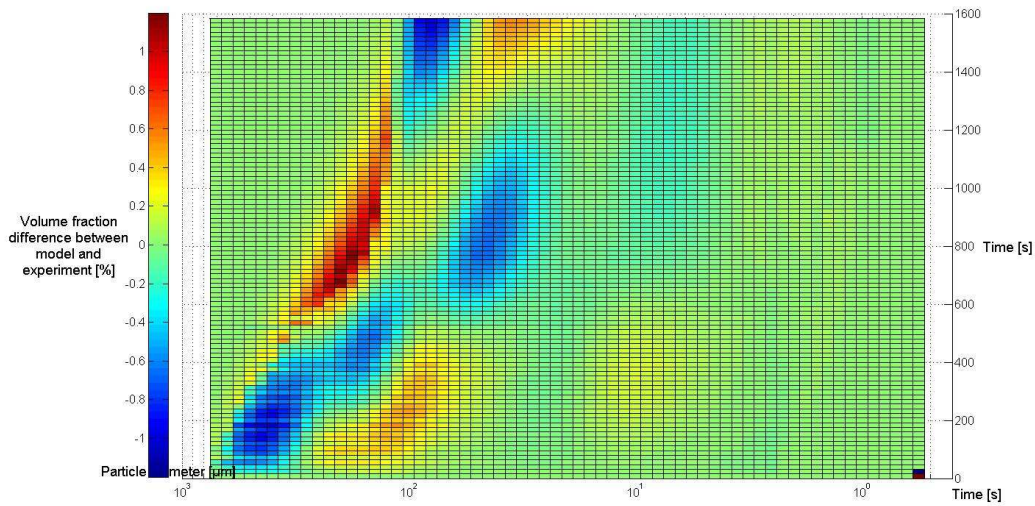
Ces courbes de l'évolution de la taille des granules en fonction du temps de sollicitation par ultrasons permettent au premier abord de retrouver la différence au niveau des mécanismes de fragmentation entre les deux silices. Les représentations en 3D des modèles indiquent une bonne qualité du modèle.

Une seconde représentation peut être utilisée (Figure IV-7 et Figure IV-8). Elle correspond à une représentation de l'évolution du diamètre des granules en fonction du temps. La troisième grandeur (fraction volumique) apparaissant sous la forme de courbes de niveau.

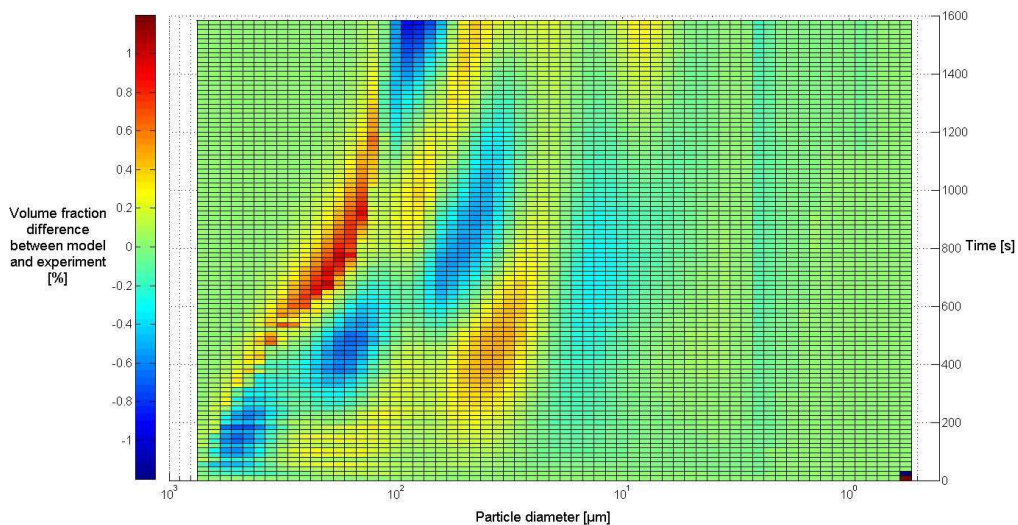
Ces courbes montrent clairement les différences de mécanisme de fragmentation entre les deux silices. La Z1115MP se fragmente très rapidement pour former des particules de 10-20  $\mu\text{m}$ . En revanche, la Z1165MP voit sa population principale (autour de 280  $\mu\text{m}$  initialement) se réduire au cours du temps avec apparition d'une population à 10-20  $\mu\text{m}$ .

Enfin, afin d'observer les différences entre les modèles et l'expérience, les courbes de la différence entre le modèle et l'expérience sont tracées.

### Z1165MP - Modèle A + B

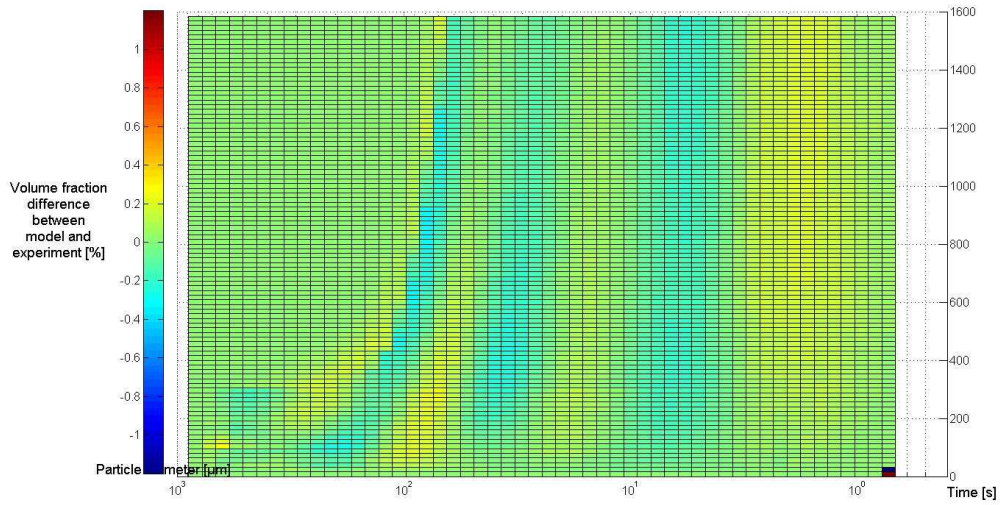


### Z1165MP - Modèle A + B + C





## Z1115MP - Modèle A + B



## Z1115MP - Modèle A + B + C

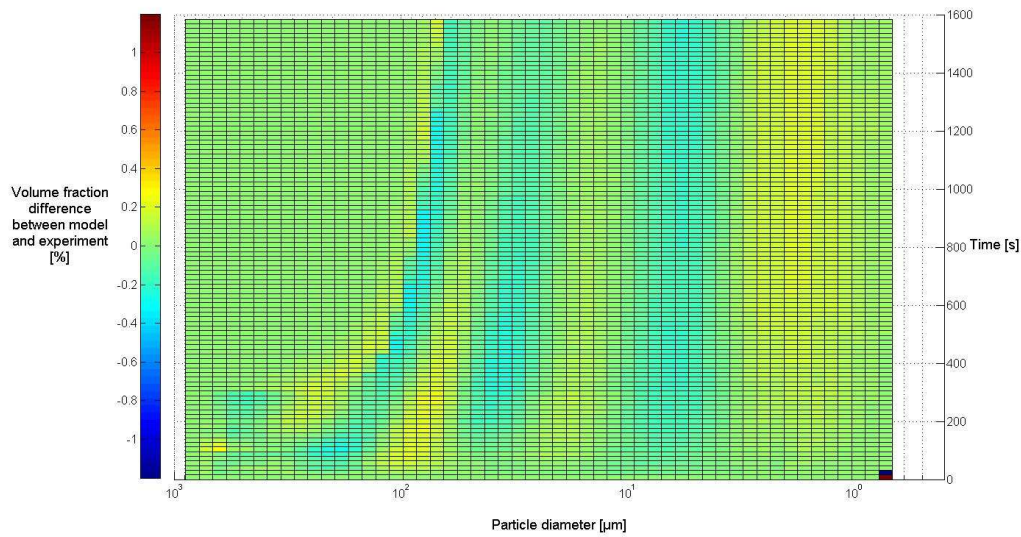


Figure IV-9: Représentation de la différence entre le modèle et l'expérience pour les silices Z1115MP et Z1165MP

Cette dernière représentation permet de noter une bonne qualité des deux modèles pour la silice Z1115MP avec une différence inférieure à 0,4%. En revanche, pour la Z1165MP, des zones apparaissent où le modèle surestime beaucoup les résultats expérimentaux (en rouge sur les graphiques) et des parties où le modèle sous-estime les résultats expérimentaux (en bleu sur le graphique). Toutefois, la différence n'excède pas 1,2%.

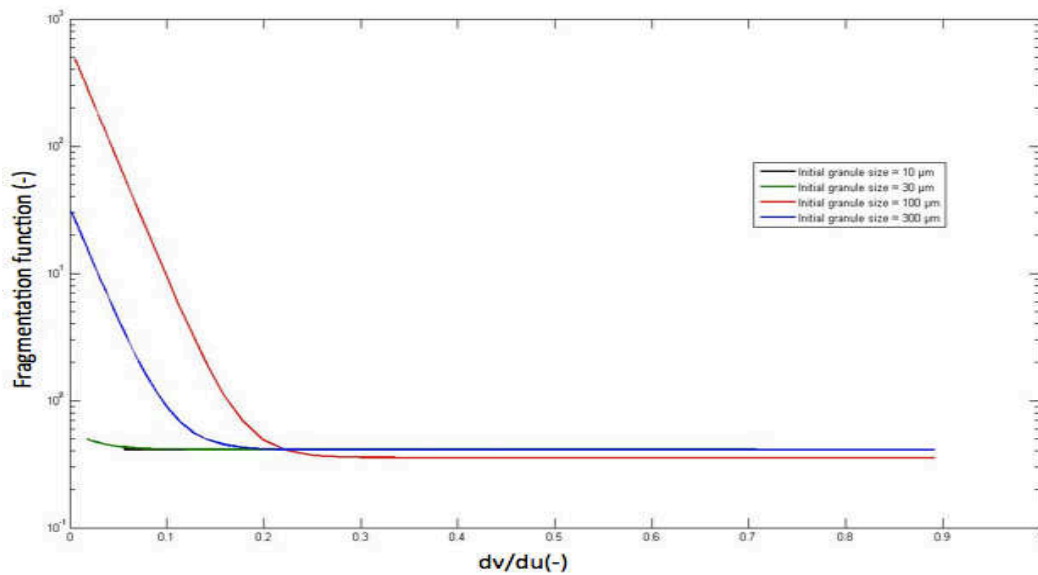
Les mécanismes A+B permettent de bien décrire l'évolution de la Z1115MP. En revanche, il semble nécessaire d'inclure un autre mécanisme que A, B ou C pour décrire la fragmentation de la Z1165MP, surtout dans les premiers instants.

Intéressons nous par la suite aux différentes fonctions utilisées pour ces modélisations.

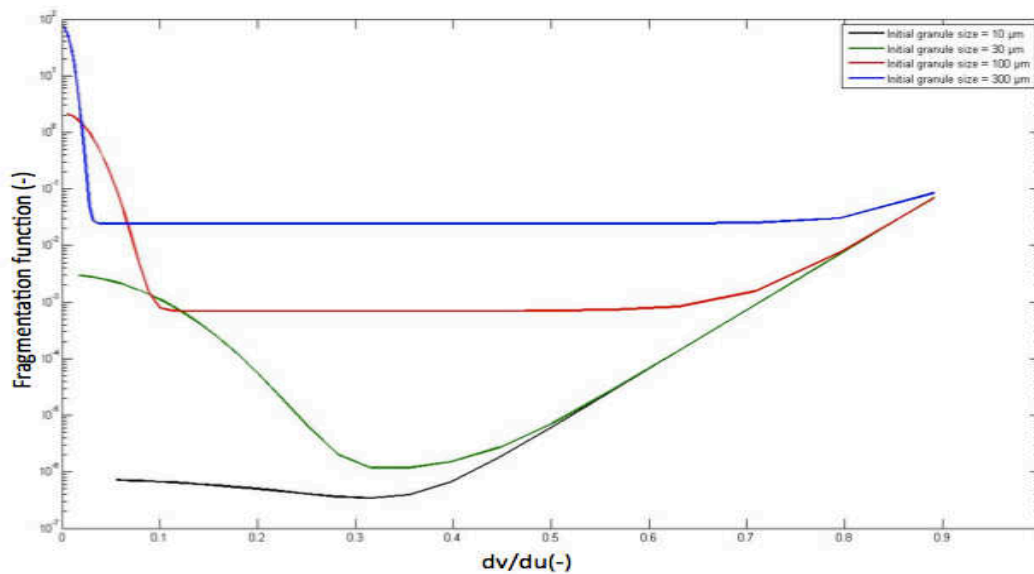
### Etude de la fonction de fragmentation

Dans l'étude qui va suivre, nous allons nous intéresser à la fonction de fragmentation. Pour ce faire, nous allons nous placer, pour chacune des silices, dans le cas de granules de tailles initiales diverses (10, 30, 100 et 300  $\mu\text{m}$ ). Les courbes sont présentées sur la figure suivante :

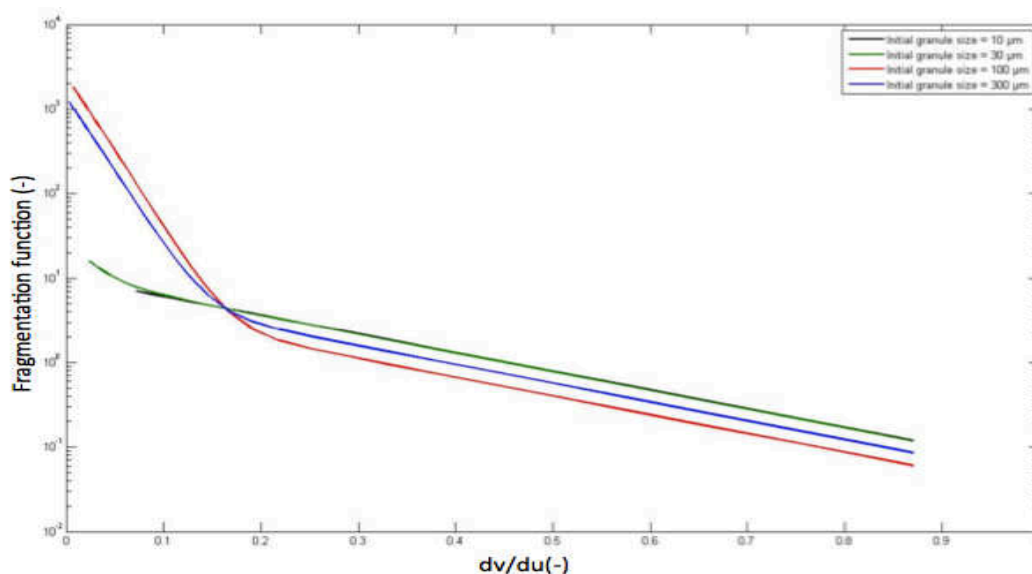
Z1165MP - Modèle A + B



Z1165MP - Modèle A + B + C



Z1115MP - Modèle A + B



Z1115MP - Modèle A + B + C

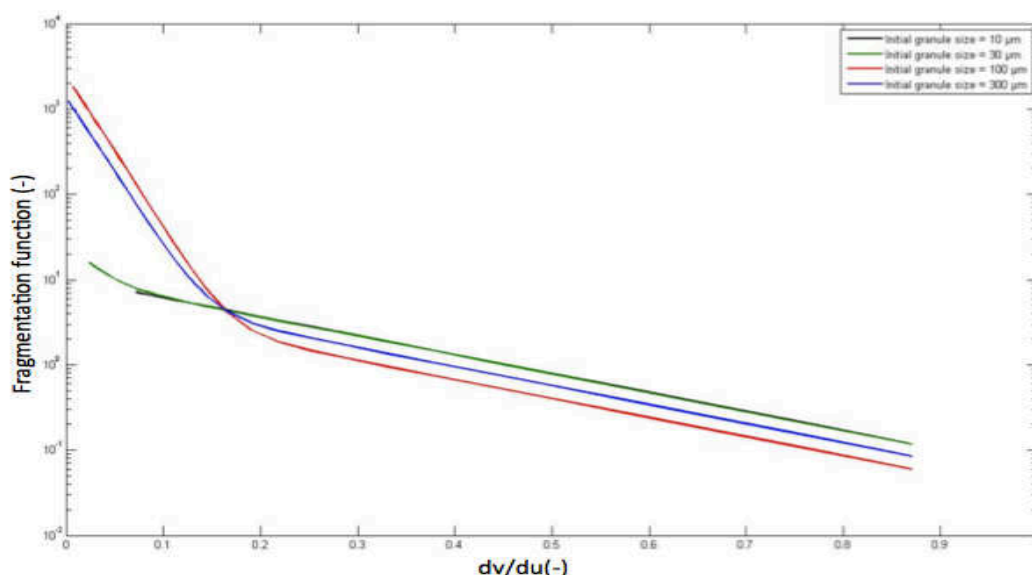


Figure IV-10 : Fonctions de fragmentation pour différentes tailles initiales de grain ( $du = 10, 30, 100$  et  $300 \mu\text{m}$ ) pour les silices Z1115MP et Z1165MP

Ces courbes permettent de comprendre comment vont se répartir les fragments générés. Analysons successivement les fonctions de fragmentation pour les deux silices et pour chacun des modèles.

Pour la Z1165MP, nous pouvons constater au premier abord l'influence du mécanisme C sur la fonction de fragmentation. Etudions les courbes pour un granule de taille initiale 300  $\mu\text{m}$ . Le premier modèle avec les fonctions A et B laisse apparaître une formation importante de granules de faible taille (rapport  $dv/du < 0,2$ ). Le second modèle (A + B + C) laisse apparaître l'existence après sollicitation de granules de taille proche de la taille initiale. Des mécanismes différents apparaissent suivant le modèle choisi. Nous obtenons un mécanisme



par désintégration avec le modèle A + B. En revanche, avec le modèle A + B + C, nous avons des différences suivant la taille du granule initial. Il semble que nous ayons plutôt un mécanisme par érosion. Il est intéressant de regarder davantage le modèle A + B + C pour cette silice. En effet, pour des granules de 100 à 300  $\mu\text{m}$ , nous avons des courbes proches. En revanche, pour des granules de taille initiale de 30  $\mu\text{m}$ , la courbe de fragmentation est vraiment différente avec deux populations nettes qui apparaissent. La première pour une taille légèrement inférieure à 30  $\mu\text{m}$  et la seconde pour des tailles de grain d'environ 6  $\mu\text{m}$ . Le mécanisme varie donc avec la taille des granules. Il est intéressant de regarder les coefficients après optimisation pour les trois fonctions. Nous avons pour les modèles A+B et A+B+C des valeurs pour  $b_2^A$  très faible ( $5,1 \cdot 10^{-3}$  pour le modèle A+B et  $3,0 \cdot 10^{-11}$  pour le modèle A+B+C) et des valeurs élevées pour  $b_2^B$  (42,3 pour le modèle A+B et 23,9 pour le modèle A+B+C). La fonction A décrit donc de l'érosion et le mécanisme B de la désintégration. Afin de comprendre comment s'articulent ces deux mécanismes, nous pouvons étudier l'évolution du rapport de ces deux fonctions en fonctions de la taille des granules.

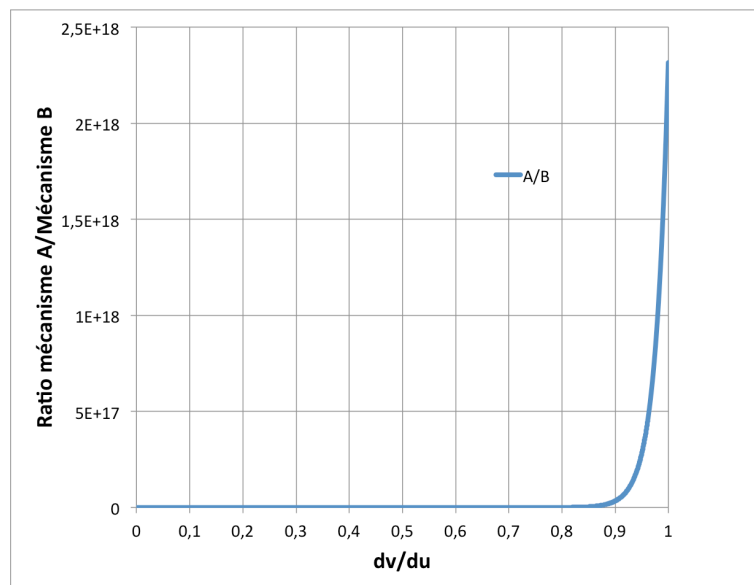


Figure IV-11 : Influence de chacun des mécanismes A et B pour la silice Z1165MP

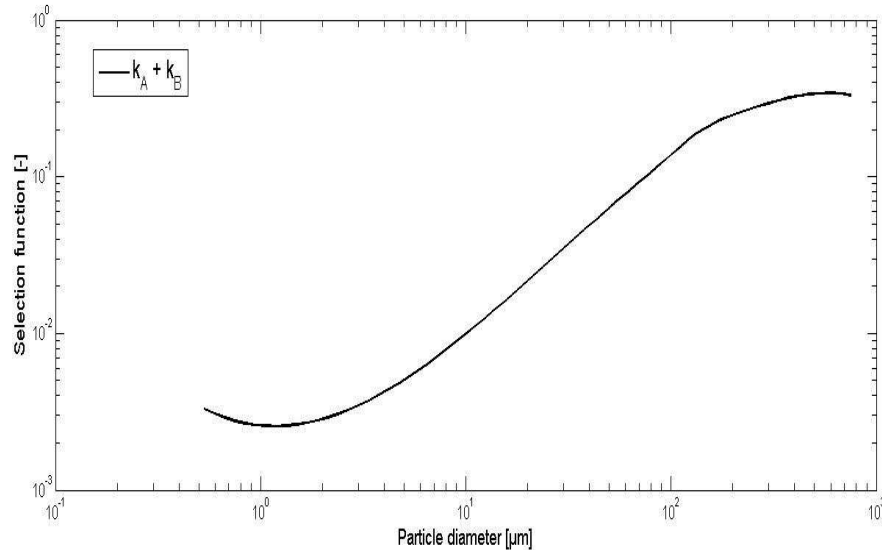
La Figure IV-11 permet de noter l'importance de chacun des mécanismes en fonction de la taille des granules. Nous pouvons noter que pour des granules de taille élevée, le mécanisme A est prépondérant. En revanche, le mécanisme B gouverne la fragmentation pour des granules de petite taille. Les gros granules semblent donc s'éroder, les granules de plus petite taille se désagglomérer. Ces constatations sur les mécanismes de fragmentation permettent d'appuyer l'hypothèse de la présence d'une coquille sur les granules de silice Z1165MP. La coquille va être éliminée par érosion, une fois celle-ci éliminée, le granule va se désintégrer.

Pour la silice Z1115MP, nous avons des courbes identiques pour les deux modèles sélectionnés. Si nous nous focalisons à nouveau sur un granule de taille initiale de 300  $\mu\text{m}$ , nous pouvons remarquer qu'il va se fragmenter majoritairement en éléments de petite taille (rapport  $dv/du < 0,2$ ) mais également en granules de taille intermédiaires ( $0,2 < dv/du < 0,9$ ). Les coefficients optimisés  $b_2^A$  et  $b_2^B$  ont, après optimisation, des valeurs respectives de 39,3 et 5,1 (Cf. Annexe 1). Ces valeurs permettent, suite à l'étude faite précédemment au Chapitre IV.3.1, de conclure sur un mécanisme de type désintégration pour la Z1115MP.

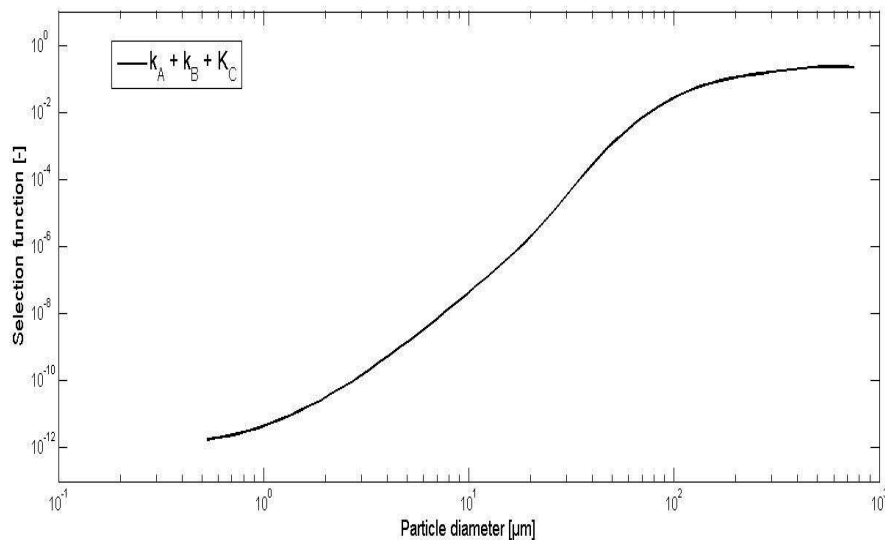
### Etude de la fonction de sélection

La fonction de sélection correspond à la probabilité qu'un granule de taille  $d_u$  se fragmente. L'étude de cette fonction de sélection porte sur l'étude de la fonction de sélection globale (somme des fonctions de sélection de chacune des mécanismes A, B et C). Les courbes sont présentées figure IV-12.

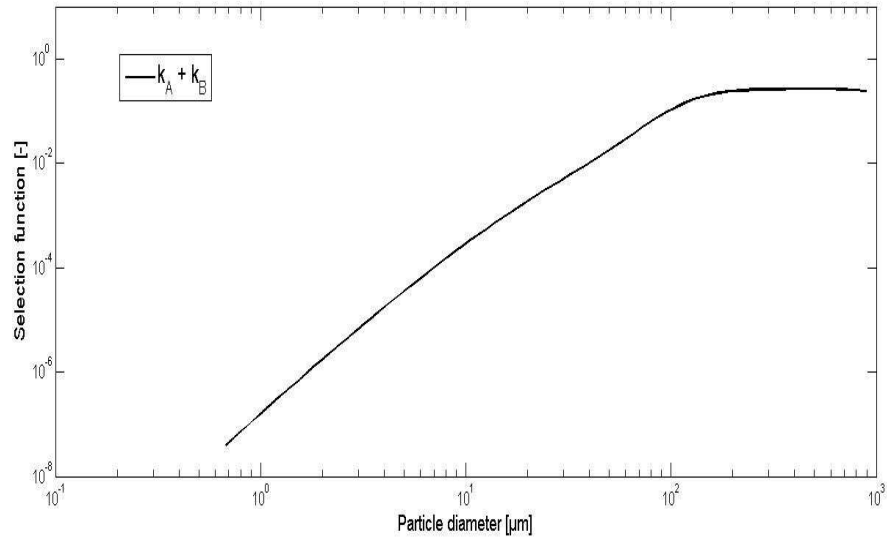
Z11165MP - Modèle A + B



Z11165MP - Modèle A + B + C



Z1115MP - Modèle A + B



Z1115MP - Modèle A + B + C

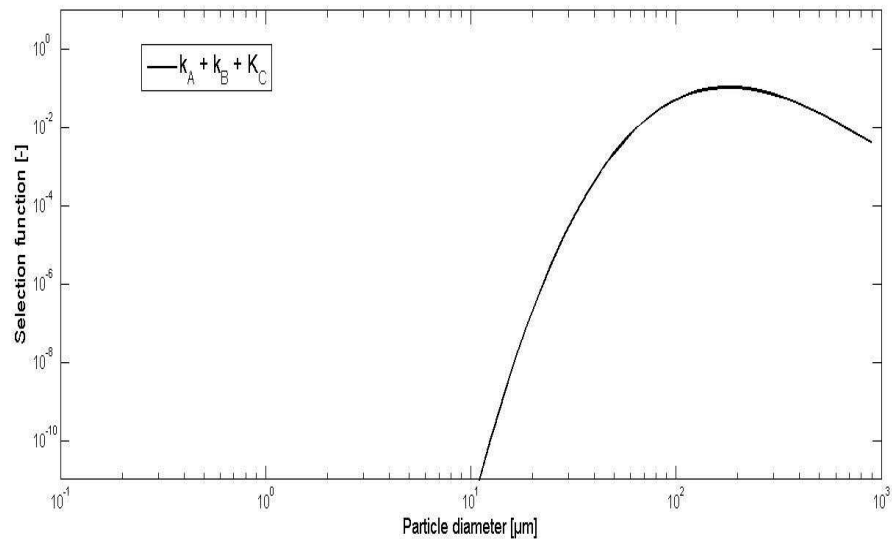


Figure IV-12 : Fonctions de sélection globales lors de la fragmentation par ultrasons à 2,6 W pour les silices Z1115MP et Z1165MP

Dans le cas de la Z1165MP, nous retrouvons la même allure de la courbe de sélection pour les deux modèles. Nous notons également que les granules de grosse taille ont une probabilité plus importante de se fragmenter.

Dans le cas de la Z1115MP, nous avons également une probabilité de fragmentation plus importante pour les granules de grosses tailles. Le mécanisme avec trois fonctions de fragmentation présente un optimum vers 180  $\mu\text{m}$ . En deçà de 10  $\mu\text{m}$ , la probabilité est très faible. Ce modèle sélectionne préférentiellement les grosses granules.

Cette modélisation a permis de mettre en œuvre une méthode matricielle déjà employée par le passé pour représenter l'évolution des distributions granulométriques au cours de la

fragmentation. Après une introduction sur trois fonctions de fragmentation, des modélisations ont été réalisées et ont permis d'aboutir de distinguer différents mécanismes de fragmentation. Un mécanisme par érosion a été trouvé pour la Z1165MP et par désintégration pour la Z1115MP.

Par la suite, il serait intéressant de regarder l'influence des conditions opératoires, notamment de la puissance des ultrasons, sur les coefficients intervenants dans le modèle.

L'ensemble des valeurs numériques des coefficients est présenté en annexe I.

#### IV.4. Perspectives de modélisation

Une autre possibilité pour réaliser la modélisation de la fragmentation de granules de silices lors d'une sollicitation mécanique est l'utilisation d'une écriture quasi-chimique. Cette méthode consiste à écrire les mécanismes de fragmentation de la même manière que l'on écrirait une équation chimique. Les équations cinétiques qu'il est alors possible d'écrire permettent de remonter à des renseignements sur la fragmentation. Ce type de mise en équation a été utilisé par Saint-Raymond (Saint-Raymond 1995) lors de sa thèse sur la fragmentation de poudre lors de leur compression. Elle a pu écrire :

Pour la première classe :

$$(dN_0)_{frag} = -k_0 N_0 dP$$

*avec  $(dN_0)_{frag}$  la variation du nombre de granules*

*$k_0$  la probabilité de fragmentation*

*$N_0$  le nombre de grains initiaux dans la classe*

*$dP$  la variation de pression*

Pour les classes supérieures :

$$(dN_i)_{frag} = -k_i N_i dP + k_{i-1} N_{i-1} dP$$

Avec un terme de consommation et un terme de production.

Ce type de modélisation est une autre possibilité envisageable pour modéliser la fragmentation de granules. Cette méthode pourrait être complémentaire à l'étude réalisée dans nos travaux.

# Chapitre V. Liens entre les propriétés physico-chimiques et la fragmentation

Dans ce dernier chapitre, nous allons analyser les liens possibles entre les mécanismes de fragmentation et les propriétés physico-chimiques. Pour ce faire, les résultats obtenus dans les chapitres précédents sont regroupés au sein d'un diagramme. Celui-ci donne l'indice de réduction de taille, lors d'un impact sur une paroi ( $\Delta P=0,5$  bar) (mesuré au LPMG) en fonction de la contrainte de dispersion dans l'élastomère (mesurée par le CEMEF) (Boudimbou 2011).

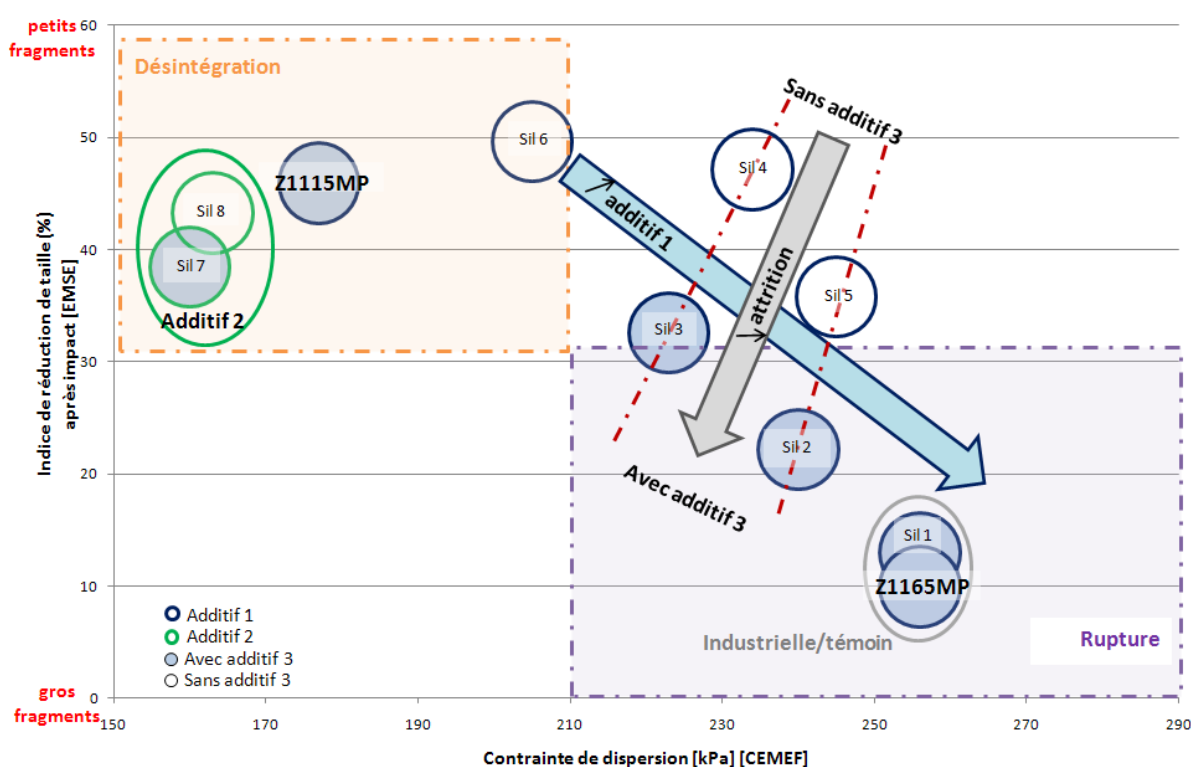


Figure V-1 : Indice de réduction de taille obtenu sous impact à 0.5 bar (LPMG) en fonction de la contrainte de dispersion mesurée en milieu élastomère (CEMEF)

Notre étude a permis d'étudier la dispersion de différentes silices précipitées. Celles-ci sont préparées de façon identique, elles présentent toutefois des additifs différents, et en quantités différentes (Cf. Chapitre II). Il est ressorti de ces différents travaux plusieurs informations qui

peuvent être regroupées sur le diagramme de synthèse de la Figure V-1. Des tendances apparaissent également entre le traitement et le mécanisme de dispersion comme il a été possible de le noter au Chapitre III.

L'additif 1 permet de faire varier la contrainte de dispersion. En effet, l'augmentation de la quantité de cet additif permet d'augmenter cette contrainte.

L'additif 2 (Sil 7 et Sil 8) permet de préparer, à partir d'une barbotine de Z160, des granules de silice présentant une réponse à une sollicitation similaire à la Z1115MP avec cependant des aires spécifiques différentes. Ces silices forment très rapidement de petits fragments. Un mécanisme par désintégration peut être associé à ces silices.

Enfin, l'additif 3, joue un rôle très important en permettant de réduire la formation de particules fines formées lors de la sollicitation. Cet additif va réduire l'attrition des granules et par conséquent la formation de fines. Ceci peut être en partie expliqué par la présence d'une croûte qui se forme lors du séchage.

### **V.1. Influence de la morphologie sur les mécanismes de fragmentation**

#### **V.1.1. Influence de la présence d'une croûte**

Des mécanismes de désintégration et rupture sont observables pour les silices étudiées. Ces deux mécanismes peuvent être retrouvés sur le diagramme de la Figure V-1. En effet, pour des contraintes de dispersion faibles et des indices de réduction de taille élevée, un mécanisme par désintégration peut être associé. A l'opposé, pour des contraintes de dispersion élevées et des indices de réduction de taille faibles, un mécanisme par rupture est observé. L'ajout des additifs permet de naviguer entre les deux mécanismes de fragmentation. En effet, pour des proportions importantes d'additif 1, nous aurions plutôt un mécanisme par rupture. Par contre, pour de faibles quantités, le mécanisme est plus de type désintégration. Ceci est dû à la physico-chimie de la barbotine avant séchage. L'hypothèse de la présence d'une croûte a souvent été émise lors de notre étude. Celle-ci peut être appuyée en premier lieu par des images MEB-FEG.

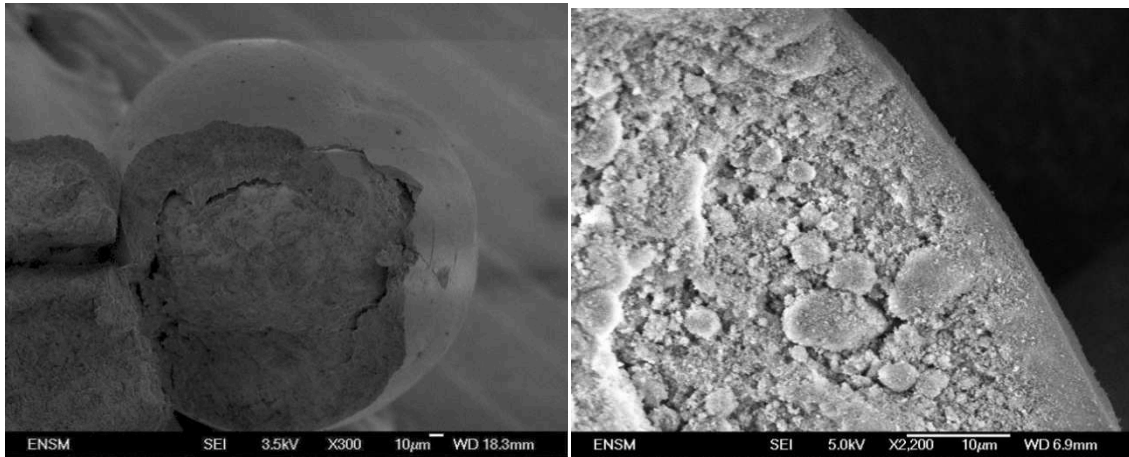


Figure V-2 : Image MEB-FEG d'un granule de silice Z1165MP

La Figure V-2 nous laisse entrevoir la présence de deux zones bien distinctes composées d'un noyau central et d'une enveloppe superficielle de quelques micromètres d'épaisseur. La zone centrale est composée d'agrégats de quelques micromètres qui ne semblent pas être trop liés. Cette croûte est visible dans le cas de silice Z1165MP, celle-ci est moins visible pour la Z1115MP. Lors de l'étude en dispersion des silices Z1115MP et Z1165MP, une différence de cinétique a été notée. En effet, la Z1165MP se disperse beaucoup moins rapidement ce qui peut s'expliquer par cette zone plus dense en surface qu'il va être nécessaire de rompre avant d'avoir accès à la partie interne qui semble plus fragile. La croûte joue donc un rôle important lors de la dispersion.

### **V.1.2. Influence de la porosité**

Les granules de silice présentent une porosité de l'ordre de 80%. Cette porosité se présente, comme il a été possible de le voir au Chapitre II, différemment pour les silices Z1115MP et Z1165MP. Dans le cas de la silice Z1115MP, les pores possèdent un diamètre beaucoup plus important (48 nm contre 29 nm pour la Z1165MP) ce qui laisserait supposer une meilleure pénétration de la substance mouillante (élastomère, eau) au sein de granules de Z1115MP (en supposant que l'aspiration capillaire est identique pour les deux silices). Or des études de cinétique d'infiltration ont été menées (Roux 2008). Il en est ressorti que la silice Z1115MP était infiltrée par l'élastomère (SBR) plus lentement que la Z1165MP. Cette apparente contradiction peut être expliquée en considérant que la silice Z1115MP présente une plus large distribution de taille de pores que la Z1165MP.

Lors de nos travaux, nous avons utilisé de l'eau qui a une viscosité beaucoup plus faible que l'élastomère. L'eau va se propager plus facilement au sein de la structure. Par conséquent le temps nécessaire à l'infiltration du granule sera très rapide. L'eau ne va pas parvenir à



s'infiltrer complètement au sein de la porosité fine, des bulles d'air vont alors rester piégées dans la structure et ainsi modifier la dispersion.

### **V.1.3. Influence de l'aire spécifique**

Le premier point sur lequel nous pouvons nous attarder est l'aire spécifique. En effet, lors de la présentation des deux silices industrielles, il a été possible de remarquer que leur principale différence était leur aire spécifique. Celle-ci est de 110 m<sup>2</sup>/g pour la silice Z1115MP contre 160 m<sup>2</sup>/g pour la Z1165MP. Or les composés avec une importante surface spécifique sont plus difficilement dispersibles du fait du grand nombre de points de contact entre les agrégats qui composent le granule.

La formation d'une croûte semble être un moyen intéressant pour modifier la microstructure de granule de silices et leur aptitude à se fragmenter. Dans le but de générer une croûte en surface des granules, plusieurs techniques ont été envisagées.

## **V.2. Modifications de la morphologie**

### **V.2.1. Modification de la barbotine**

Lors de notre étude, plusieurs additifs ont été utilisés. Nous allons tenter de comprendre leur effet en repartant à la base de la préparation de ces silices. Lors de la synthèse, suite aux étapes de réaction (précipitation) et de filtration, le produit solide obtenu (gâteau) est liquéfié (mis en suspension) de manière à ajuster la viscosité et donc permettre le séchage par atomisation. Afin de diminuer la viscosité du gâteau de filtration différents procédés sont envisageables.

✓ L'acidification du gâteau de filtration pour baisser le pH et ainsi modifier les interactions électrostatiques entre les particules élémentaires. Toutefois, travailler en milieu acide n'est pas approprié pour une application dans le domaine du renforcement des caoutchoucs.

✓ L'ajout de sels métalliques est envisageable, comme par exemple des aluminates de sodium. Ils vont permettre de modifier le pH de la suspension et les propriétés de la micropoudre finale.

✓ La mise en suspension du gâteau est envisageable avec pour répercussion la nécessité d'une importante quantité d'énergie lors du séchage.

Enfin, il serait possible d'employer un système mécanique de délitage qui serait lui aussi très consommateur en énergie.

Les méthodes chimiques d'ajout d'acides ou de sels vont être préférées aux systèmes en dilution ou mécaniques qui seraient de plus grands consommateurs en énergie. Ces ajouts vont avoir un effet sur la viscosité de la suspension mais vont également modifier le pH de la suspension et par conséquent la stabilité de la suspension. Lors de notre étude, une adjonction d'acide ou de sel métallique est effectuée.

Afin de regarder l'influence de l'ajout de ce type d'additif, un travail a été effectué sur la barbotine de silice. Des mesures de taille et de potentiel zêta ont été faites en fonction de la quantité d'additif ajouté.

### V.2.1.1. Ajout d'un acide

L'ajout d'acide à une barbotine de silice va avoir pour effet une diminution du pH. Cette variation va provoquer des modifications physico-chimiques entre les particules présentes dans la suspension. Des mesures de potentiel zêta et de la taille des particules dans la suspension ont été réalisées.

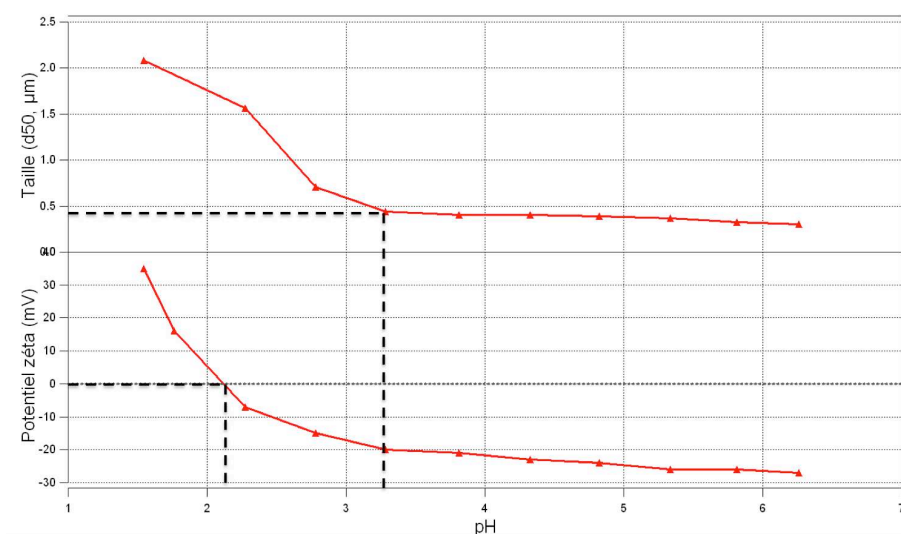


Figure V-3 : Évolution de la taille (en haut) et du potentiel zêta (en bas) en fonction du pH d'une barbotine de silice lors de l'ajout d'un acide.

Deux zones apparaissent sur la Figure V-3 :

- ✓ pH > 3,5 : la suspension est stable (potentiel zêta ~-25 mV) et les particules composant la suspension ont une taille d'environ 350 nm.
- ✓ pH < 3,5 : dans cette seconde zone de pH, nous nous rapprochons du point isoélectrique, la suspension n'est plus stable et les particules vont avoir tendance à

s'agglomérer (taille des particules passe de 350 nm à 2000 nm). Nous trouvons un point isoélectrique de 2,2 ce qui est proche de celui donné par Peng (Peng 2009).

### V.2.1.2. Ajout d'un sel métallique

Il est également possible de regarder l'influence de l'ajout d'un sel métallique. Lors de cette étude, nous avons choisi d'utiliser du chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  pur à 99,5%) comme source d'aluminium. Il a été ajouté à la barbotine de silice sous forme d'une solution aqueuse de concentration 0,1 M.

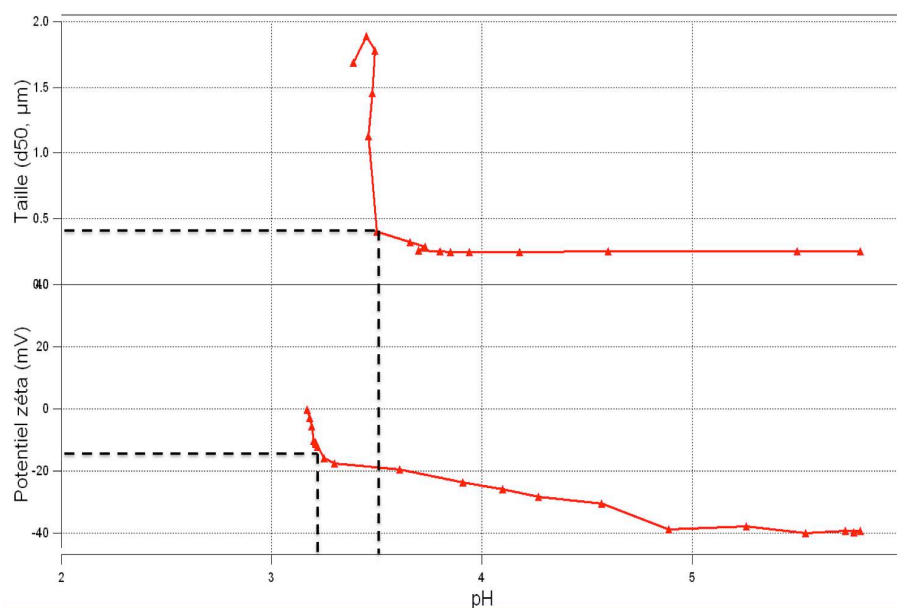


Figure V-4 : Évolution de la taille (en haut) et du potentiel zêta (en bas) en fonction du pH d'une barbotine de silice lors de l'ajout d'une source d'aluminium.

Les résultats indiquent à nouveau deux zones mais avec des limites différentes.

✓ pH < 3,7 : Le potentiel zêta est de plus en plus proche de zéro. Nous nous approchons du point isoélectrique. La suspension n'est pas stable, les particules élémentaires ont tendance à s'agglomérer. En regardant les mesures de taille effectuées, il est à noter une agglomération pour des pH plus élevés que lors de l'ajout d'un acide. Toutefois, les tailles obtenues sont les mêmes : 2000 nm.

✓ pH > 3,7 : Nous sommes dans une zone stable la taille des particules ne varie pas. En revanche, une légère diminution du potentiel zêta apparaît.

Cet ajustement de viscosité est primordial pour faciliter le séchage. Toutefois, il modifie, de façon non négligeable, la physico-chimie de la suspension. Les modifications de taille des particules au sein de la suspension vont se retrouver dans les microperles sèches.

De plus, les sels métalliques vont, après séchage, se retrouver à différents endroits de l'échantillon (Soulié 2007):

- ✓ à la surface des grains, sous la forme de cristaux
- ✓ au niveau de la zone de contact entre deux grains sous la forme de ponts solides

La présence de cristaux à la surface des grains a pu être observée sur les clichés de microscopie électronique à balayage. De même, des ponts solides entre grains qui ont été rompus sont visibles.

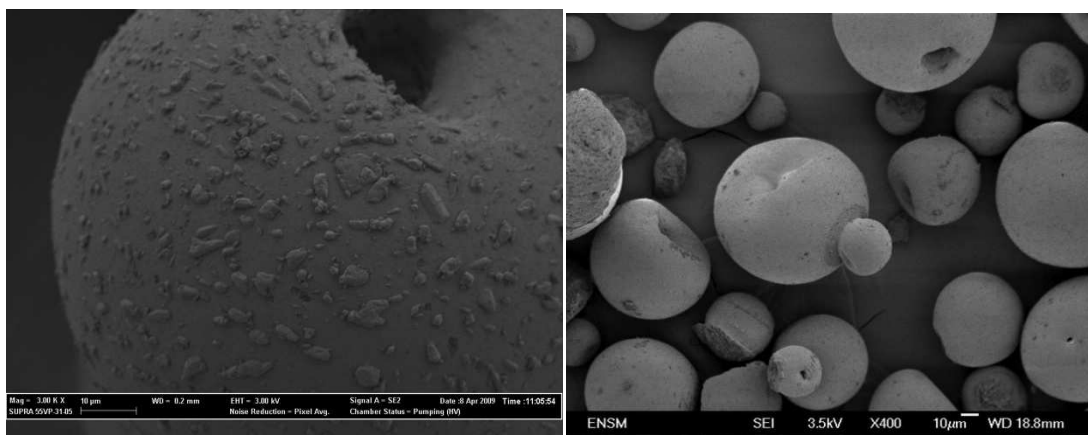


Figure V-5 : Images MEB-FEG de la surface externe (à gauche) et de granules liés (à droite) pour une silice issue de la ligne pilote.

Ces images peuvent permettre d'appuyer l'hypothèse d'une migration des sels métalliques lors du séchage expliquant une concentration plus élevée en ces composants à la surface du granule sec. Toutefois, les analyses chimiques de la surface, IR et XPS, n'ont pas permis de relever une présence notable de ces éléments. Seule l'analyse EDX a permis de valider la composition chimique des cristaux présents en surface (Chapitre II.3).

### **V.2.2. Modification des paramètres d'atomisation**

Ce point n'a pas été examiné au cours de ces travaux. Toutefois l'étude bibliographique a montré la possibilité de modifier certains paramètres (Cf. Chapitre I.2) pour jouer sur la morphologie des granules.

### **V.2.3. Modification a posteriori de la morphologie**

Ce dernier point envisagé consiste à travailler sur des granules déjà formés. Des investigations ont été menées pour générer une croûte à des granules de silice Z1115MP. Pour ce faire, plusieurs méthodes ont été envisagées.

- ✓ Ré-atomisation de granules secs préalablement mis en suspension dans de la barbotine
- ✓ Frittage flash des granules par micro-ondes

La première méthode envisagée n'a pas permis d'aboutir à la création d'une zone dense en surface avec nos conditions opératoires d'atomisation.

La seconde méthode a consisté en un chauffage flash de granules au moyen d'un four micro-ondes. Cette technique permet de monter très rapidement en température mais également d'atteindre des températures élevées. Dans chacun de nos essais, la montée en température est réalisée en 6 minutes (de la température ambiante à la température de consigne fixée). Les vitesses de montée en température sont donc différentes pour chacun des tests. La redescente en température est lente car l'échantillon est laissé de côté jusqu'à son retour à la température ambiante.

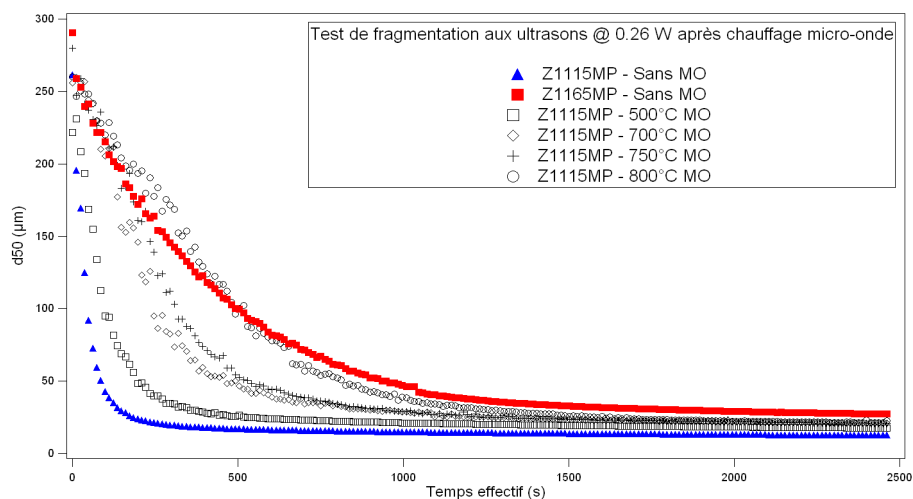


Figure V-6 : Évolution de la taille des granules en dispersion après un traitement thermique par micro-ondes

Ces résultats nous indiquent qu'il a été possible, en partant d'une silice hautement dispersible : la silice Z1115MP, de former un granule dont la cinétique de dispersion est proche de la Z1165MP. Lors du chauffage, un frittage a lieu, des ponts solides sont donc créés entre les agrégats qui composent le granule. Ces liaisons sont alors plus difficiles à rompre. Le fait de monter rapidement en température a pour but de réaliser un frittage uniquement en surface des granules. L'intérieur du granule n'a pas le temps de monter en température et ses propriétés physico-chimiques sont conservées.

Ces techniques, et en particulier le séchage micro-onde, permet de modifier la morphologie des granules et ainsi leur comportement vis-à-vis d'une sollicitation. Toutefois ces techniques ne sont pas forcément facilement adaptables à une échelle industrielle.



# Conclusions et perspectives

L'impact environnemental est aujourd'hui un critère clé pour l'élaboration de nouveaux matériaux. Ceci est particulièrement le cas dans le domaine des transports avec des normes qui contraignent les constructeurs automobiles à réduire toujours plus les émissions de CO<sub>2</sub>. Du côté des manufacturiers pneumatiques, Michelin a fait un grand pas dans ce sens en mettant au point, dans les années 1990, le pneu vert. Ce pneumatique présente dans sa gomme de la silice. Les premières gammes de silice permettaient de réaliser une économie de carburant notable cependant l'adhérence était plus faible qu'un pneumatique conventionnel. Rhodia a mis au point une silice hautement dispersible qui a permis d'atteindre les propriétés des pneumatiques conventionnels.

Notre étude, dans le cadre du programme Duramat (Axelera), a porté sur des silices couramment utilisées pour le renforcement des pneumatiques. Depuis leur première utilisation en tant que charge renforçante, de nombreux progrès ont été réalisés sur ce matériau. Notre travail a porté dans un premier temps sur la caractérisation physico-chimique de granules de silice avant de se pencher sur l'aptitude de ces silices à se disperser. Cette seconde partie a consisté en une étude de la dispersion dans l'air et dans l'eau. A partir de ces résultats expérimentaux, une modélisation de la dispersion a été effectuée.

La première partie a consisté en une étude de la morphologie et des propriétés physico-chimiques des différentes silices fournis par Rhodia. L'ensemble des granules se présentent sous la forme de micro perle avec des diamètres médians identiques. L'effet de la forme sphérique des granules n'est pas sans effet sur la compression et la coulabilité de ces poudres.

La présence d'une cheminée a été observée sur l'ensemble des échantillons. Elle provient du procédé de séchage par atomisation. Il est toutefois important de noter la présence de petits fragments qui bouchent la cheminée des silices industrielles. Ceci constitue la seule différence notable entre les deux échelles utilisées pour le procédé d'atomisation. L'analyse de la surface de ces granules a révélé la présence d'une croûte plus ou moins importante sur les granules de Z1165MP. Ceci a été confirmé par des mesures de dureté réalisées par AFM. De même que les mesures de contrainte à la rupture du CEMEF vont dans le sens de la présence d'une croûte plus dure pour la Z1165MP. D'autre part, l'intérieur des granules présente une forte porosité (de l'ordre de 80%). Du côté des propriétés physico-chimiques, les silices industrielles montrent une différence importante d'aire spécifique, à savoir 110 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour la Z1115MP et 160 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour la Z1165MP.



Le travail mené sur des fractions granulométriques des silices industrielles a permis à la fois de quantifier chacune des fractions et nous a ainsi donné une première idée de l'aptitude à la fragmentation des granules mais également de mettre en avant une différence de forme entre les silices.

La seconde partie de ce travail a consisté en une caractérisation de la fragmentation. Pour ce faire, deux dispositifs ont été mis en place dans l'air (lit fluidisé et impact sur paroi) et un dispositif en milieu liquide avec une sollicitation au moyen d'ultrasons. Ces tests ont été utilisés pour l'étude de la fragmentation des granules.

L'analyse des silices industrielles a montré une différence de mécanisme de fragmentation. En effet, la silice Z1115MP se fragmente suivant un mécanisme de type érosion/désintégration et la Z1165MP avec un mécanisme de type érosion/rupture. Il a également été noté que la silice Z1115MP se fragmentait plus rapidement que la Z1165MP. L'étude des silices pilotes a montré l'utilité de l'additif 3 sur la fragmentation car il réduit la formation de particules fines et accélère la cinétique de fragmentation. L'étude avec des ultrasons à forte puissance montre l'existence d'une taille limite en dessous de laquelle le granule va brutalement se désintégrer. Enfin, la comparaison effectuée entre les milieux d'étude : air et eau (LPMG) et élastomère (CEMEF) a permis de démontrer que le milieu de suspension n'avait pas d'influence sur le mécanisme de fragmentation.

Il serait intéressant par la suite de poursuivre l'étude réalisée en forte puissance en faisant des cinétiques de fragmentation en employant une sonde de plus forte puissance dans le but d'observer l'existence possible d'un autre palier qui nous permettrait de retrouver les tailles observées par l'IMP dans des mélangeurs.

Enfin, la modélisation réalisée par une méthode matricielle, utilisée fréquemment pour les systèmes de broyage, a permis de conforter les observations faites lors de l'étude de la fragmentation. Les modèles mis en place sont proches des données expérimentales. Les différences qui apparaissent proviennent de l'utilisation de fonctions continues pour représenter une succession de courbes de distributions expérimentales qui, de leur côté, présentent des fluctuations. En injectant, plusieurs formes de fonctions de fragmentation, il est possible de modéliser les différents mécanismes. Dans le cas d'une sollicitation par ultrasons à 2,6 W, il a été retrouvé des mécanismes de type érosion/rupture pour la Z1165MP et de type désintégration/rupture pour la Z1115MP. Le modèle nous informe sur la fonction de sélection, c'est-à-dire la probabilité qu'un granule de taille donnée se fragmente et sur la fonction de fragmentation qui permet de connaître la répartition des fragments lors de la fragmentation d'un granule de taille donnée.

Il serait intéressant de compléter cette étude en utilisant le modèle quasi-chimique qui a été utilisé par Saint-Raymond dans le cadre de sa thèse pour modéliser et comprendre la

fragmentation. Cette technique pourrait être complémentaire car dans ce modèle les coefficients qui apparaissent possèdent des significations physico-chimiques plus claires.



## Annexe A. Coefficients de la modélisation

### A.1. Fonction de fragmentation

Mécanisme A :  $f_{(d_v, d_u)}^A = \left(1 - \frac{d_v}{d_u}\right)^{b_2^A}$

Mécanisme B :  $f_{(d_v, d_u)}^B = \exp\left(-b_2^B \cdot \frac{d_v}{d_u}\right)$

Mécanisme C :

$$f_{(d_v, d_u)}^C = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot b_3^C} \cdot \exp\left(\frac{-(d_v - b_2^C)^2}{\sqrt{2\pi} \cdot b_3^C}\right) + \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot b_5^C} \cdot \exp\left(\frac{-(d_u - d_v - b_4^C)^2}{\sqrt{2\pi} \cdot b_5^C}\right)$$

	Z1115MP		Z1165MP	
	A + B	A + B + C	A + B	A + B + C
$b_2^A$	39.3338	39.2611	5.1631e-15	3.0053e-11
$b_2^B$	5.0847	5.1005	42.2771	23.8980
$b_2^C$		1.7506e-20		1.8180e-11
$b_3^C$		1.4706e-20		2.0888
$b_4^C$		1.0490e-20		9.4945e-9
$b_5^C$		6.1149e-2		6.5763e+3

Tableau A-1 : Coefficients intervenant dans la fonction de fragmentation après optimisations (500 itérations)

**A.2. Fonction de sélection**

	Z1115MP		Z1165MP	
	A + B	A + B + C	A + B	A + B + C
$k_1^A$	2.2632e-47	2.2865e-47	3.8045e-13	4.2710e-35
$k_2^A$	51.0608	51.0604	12.2082	33.1523
$k_3^A$	-7.9636	-7.9634	-1.9516	-4.3843
$k_4^A$	0.3912	0.3911	0.1100	0.1610
$k_1^B$	1.5875e-7	1.5756e-7	3.9132e-31	3.2442e-7
$k_2^B$	3.5196	3.5195	12.5110	12.3066
$k_3^B$	-0.0662	-0.0660	2.9553	-3.4510
$k_4^B$	-0.0212	-0.0212	-0.5626	0.3266
$k_1^C$		1.2817e-40		4.4221e-12
$k_2^C$		1.3408e-40		2.1704
$k_3^C$		1.3035e-40		1.0846
$k_4^C$		9.9938e-41		-0.1285

Tableau A-2 : Coefficients intervenants dans la fonctions de sélection après optimisations (500 itérations)

# Références

- Abberger, T., 2007. Population balance modelling of granulation. *Handbook of powder technology*. p. 1109-1186.
- Antonyuk, S., Khamal, M., Tomas, J., Heinrich, S., Mörl, L., 2006. Impact breakage of spherical granules: Experimental study and DEM simulation. *Chemical Engineering and Processing*, 45(10), p.838-856.
- Aoki, M., Ring, T.A., Haggerty, J.S. (Massachusetts. I. of T., 1987. *Analysis and modeling of the ultrasonic dispersion technique*,
- Astruc, M., 2001. *Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion de mélanges sous cisaillement simple*, Thèse de Doctorat, Sofia Antipolis - Ecole des Mines de Paris.
- Austin, L.G., 1999. A discussion of equations for the analysis of batch grinding data. *Powder Technology*, 106(1-2), p.71-77.
- Austin, L.G., Bhatia, V.K., 1973. Note on conversion of discrete size interval values of breakage parameters S and B to point values and vice versa. *Powder Technology*, 7(2), p.107-110.
- Baldyga, J., Makowski, L., Orciuch, W., Sauter, C., Schuchmann, H.P., 2009. Agglomerate dispersion in cavitating flows. *Chemical engineering research and design*, 87(4A), p.474-484.
- Barnard, W.J., Bull, F.A., 1985. The Characterizing of Particles by the Manner in which they break. *Particle and Particle Systems Characterization*, 2(1-4), p.25-30.
- Barrera-Medrano, D., Salman, A.D., Reynolds, G.K., Hounslow, M.J., 2007. Granule structure. Dans *Handbook of powder technology*. p. 1189-1212.
- Barrie, C.L., Griffith P.C., Abbott, R.J., Grillo, I., Kudriashov, E., Smyth, C., 2004. Rheology of aqueous carbon black dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 272(1), p.210-217.
- Bergstorm, B.H., 1966. Empirical modification of the Gaudin-Meloy equation. *Trans. SME/AIME*, (235), p.45-46.
- Beverloo, W.A., Leniger, H.A., Van de Velde, J., 1961. The flow of granular solids through orifices. *Chemical Engineering Science*, 15(3-4), p.260-269.
- Bohin, F., Manas-Zloczower, Ica et Feke, Donald L., 1996. Kinetics of dispersion for sparse agglomerates in simple shear flows: Application to silica agglomerates in silicone polymers. *Chemical Engineering Science*, 51(23), p.5193-5204.
- Bomal, Y. et al., 1996. A new generation silica for pneumatics. *Actualité chimique*, (1), p.42-48.
- Bonazzi, C. et al., 1996. Food drying and dewatering. *Drying technology*, 14(9), p.2135-2170.
- Bond, F.C., 1946. Crushing tests by pressure and impact. *Min. Technol.*, p.58-65.
- Bond, F.C. & Maxson, W.L., 1939. Grindability and grinding characteristics of ores. *Trans. SME/AIME*, 217, p.296-317.
- Boudimbou, I., 2011. *Mécanismes élémentaires de dispersion de charges de silice dans une matrice élastomère*. Thèse de Doctorat, Sofia Antipolis - Ecole des Mines de Paris.
- Bourgeois, F.S. & Banini, G.A., 2002. A portable load cell for in-situ ore impact breakage testing. *International Journal of Mineral Processing*, 65(1), p.31-54.
- Boyle, J.F., Manas-Zloczower, Ica et Feke, Donald L., 2005. Hydrodynamic analysis of the mechanisms of agglomerate dispersion. *Powder Technology*, 153(2), p.127-133.

- Bridgwater, J., 2007. Particle breakage due to bulk shear. Dans *Handbook of powder technology*.
- Broadbent, S.R., Callcott, T.G., 1956. A Matrix Analysis of Processes Involving Particle Assemblies. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 249(960), p.99 -123.
- Carr, R.L., 1965. Classifying flow properties of solids. *Chem Eng*, 72, p.69.
- Carr, R.L., 1965. Evaluating flow properties of solids. *Chem Eng*, 72(2), p.163–168.
- Chartier, T., Jorge, E., Boch, P., 1991. Ultrasonic deagglomeration of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> for tape casting. *Journal de Physique III*, 1(5), p.689-695.
- Chu, C.P., Chang, B.V., Liao, G.S., Jean, D.S., Lee, D.J., 2001. Observations on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge. *Water Research*, 35(4), p.1038-1046.
- Ciftcioglu, M., Akinc, M., Burkhart, L., 1986. Measurement of agglomerate strength distributions in agglomerated powders. *American ceramic society bulletin*, 65(12), p.1591-1596.
- Collin, V., 2004. *Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans des élastomères*, Thèse de Doctorat, Sofia Antipolis - Ecole des Mines de Paris.
- Condotta, R., 2005. *Coulabilité des poudres cohésives: mesures aux faibles contraintes , granulaires humides et applications à une poudre industrielle*, Thèse de doctorat, INP Toulouse.
- Cooke, J., 2006. *Validation of shear testing using the FT4 Powder Rheometer and limestone powder CRM 116*.
- Cruz, N., Briens, C., Berruti, F., 2010. Supersonic attrition nozzles in gas-solid fluidized beds. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49(3), p.225-234.
- Donnet, J.B., Bansal, R.C., Wang M.J., 1993. Carbon black: Science and technology, Marcel Dekker, Inc, New York.
- European Federation of Chemical Engineering, 1989. *Standard Shear Testing Technique for Particulate Solids Using the Jenike Shear Cell*, The Institution of Chemical Engineers.
- Fahernwald, A., Newton, J. & Herkernoff, E., 1938. Velocity of hit in rockcrushing. *Eng. Min. J.*, p.43-46.
- Feng, J.Q., Hays, D.A., 2003. Relative importance of electrostatic forces on powder particles. *Powder Technology*, 135-136, p.65-75.
- Frandrich, R.G., Clout, J.M.F., Bourgeois, F.S., 1998. The CSIRO Hopkinson bar facility for large diameter particle breakage. *Minerals Engineering*, p. 861-869.
- Freeman, R., 2007. Measuring the flow properties of consolidated, conditioned and aerated powders - A comparative study using a powder rheometer and a rotational shear cell. *Powder Technology*, 174(1-2), p.25-33.
- Friedman, V.M., 1972. The intersection mechanism between cavitation bubbles and particles of the solid and liquid phases. *Ultrasonics*, (10), p.162-172.
- Gaudin, A.M., Meloy, T.P., 1962a. Model and comminution distribution equation for repeated fracture. *Trans. SME/AIME*, (223), p.43-50.
- Gaudin, A.M., Meloy, T.P., 1962b. Model and comminution distribution equation for single fracture. *Trans. SME/AIME*, (223), p.40-43.
- Gazanhes, C., Jessel, M., 1970. *Ultrasons*, Techniques de l'ingénieur.
- Gianfrancesco, A., 2009. *Séchage par atomisation: propriétés de collage des particules en relation avec l'agglomération*. Thèse de doctorat, AgroParisTech.
- Gianfrancesco, A., Turchiuli, C., Dumoulin, E., 2008. Powder agglomeration during the spray-drying process: measurements of air properties. *Dairy science & technology*, 88(1), p.53-64.
- Gianfrancesco, A., Turchiuli, C., Dumoulin, E., Palzer, S., 2009. Prediction of Powder Stickiness along Spray Drying Process in Relation to Agglomeration. *Particulate science and*

technology, 27(5), p.415-427.

Gibson, J.H., Hon, H., Farnood, R., Droppo, I.G., Seto, P., 2009. Effects of ultrasound on suspended particles in municipal wastewater. *Water Research*, 43(8), p.2251-2259.

Gilvarry, J.J., 1961. Fracture of Brittle Solids. I. Distribution Function for Fragment Size in Single Fracture (Theoretical). *Journal of Applied Physics*, 32(3), p.391-399.

Gilvarry, J.J., Bergstrom, B.H., 1961. Fracture of Brittle Solids. II. Distribution Function for Fragment Size in Single Fracture (Experimental). *Journal of Applied Physics*, 32(3), p.400-410.

Gioia, A., 2004. *Coulabilité intrinsèque: une nouvelle technique de classification de la coulabilité*.

Glatt, 2005. Innovative technologies for granules and pellets. Available at: [http://www.pharmatron.ch/fileadmin/pdf/technologien\\_e.pdf](http://www.pharmatron.ch/fileadmin/pdf/technologien_e.pdf).

Goalard, C., 2005. *Etude physico-chimique du procédé de dispersion des poudres libres et agglomérées en milieu liquide*, Thèse de doctorat, INP Toulouse.

Goder, D., Kalman, H., Ullmann, A., 2002. Fatigue characteristics of granular materials. *Powder Technology*, 122(1), p.19-25.

Gondrexon, N., Boldo, P., Pétrier, C., 2008. *Ultrasons et sonochimie*, Techniques de l'ingénieur.

Gregg, S.J., Sing, K.S.W., 1967, Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, Vol 71, issue 8, p929.

Guillonnet, F., Abdelouas, A., Crambow, B., Huclier, S., 2010. The effect of high power ultrasound on an aqueous suspension of graphite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(2), p.391-398.

Gwyn, J.E., 1969. On the particle size distribution function and the attrition of cracking catalysts. *AIChE Journal*, 15(1), p.35-39.

Hamaker, H.C., 1937. The London--van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4(10), p.1058-1072.

Handscorn, C.S., Kraft, M., Bayly, A.E., 2009. A new model for the drying of droplets containing suspended solids. *Chemical Engineering Science*, 64(4), p.628-637.

Harris, C.C., 1968. The application of size distribution equations to multi-event comminution process. , (241), p.343-358.

Hecht, J., King, C., 2000. Spray drying: Influence of developing drop morphology on drying rates and retention of volatile substances. 1. Single-drop experiments. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(6), p.1756-1765.

Hielscher, 2011. Hielscher-Ultrasound Technology.

Israelachvili, 1991. Dans *Intermolecular and surface forces*. Academic press, p. 83-108.

Jacob, M., 2007. Chapter 9 Granulation equipment. Dans *Granulation*. Elsevier Science B.V., p. 417-476.

Jarvis, P., Jefferson, B., Gregory, J., Parsons, S.A., 2005. A review of floc strength and breakage. *Water Research*, 39(14), p.3121-3137.

Kao, S.V., Mason, S.G., 1975. Dispersion of particles by shear. *Nature*, 253(5493), p.619-621.

Kenny, W.J., Piret, E.L., 1961. Slow compression crushing of single particles of glass. *AIChE Journal*, 7(2), p.199-202.

King, R.P., Bourgeois, F., 1993. Measurement of fracture energy during single-particle fracture. *Minerals Engineering*, 6(4), p.353-367.

Klink, A., Midler, M., Allegretti, J., 1971. A study of crystal cleavage by sonifier action. *Chem.Engng Proc. Symp. Ser.*, (67), p.74-80.

Kostoglou, M., Karabelas, A.J., 2005. Toward a unified framework for the derivation of breakage functions based on the statistical theory of turbulence, Chemical Engineering



Science.

Kusters, K.A., Pratsinis, S.E., Thoma, S.G., Smith, D.M., 1994. Energy--size reduction laws for ultrasonic fragmentation. *Powder Technology*, 80(3), p.253-263.

Kusters, K.A., Wijers, J.G., Thoenes, D., 1997. Aggregation kinetics of small particles in agitated vessels. *Chemical Engineering Science*, 52(1), p.107-121

Laugier, F., 2007. *Les ultrasons en procédés polyphasiques: transfert gaz-liquide et réaction liquide liquide*. Thèse de doctorat, INP Toulouse.

Lu, Y., Riyanto, N., Weavers, L.K., 2002. Sonolysis of synthetic sediment particles: particle characteristics affecting particle dissolution and size reduction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 9(4), p.181-188.

Lubert, M., 2000. *Apptitude à l'écoulement d'un milieu granulaire exploitation des instabilités de cisaillement et évaluation du vieillissement*. Thèse de doctorat, Ecole des Mines d'Albi.

Mak, C., Choung, J., Beauchamp, R., Kelly, D.J.A., 2000. Potential of air dense medium fluidized bed separation of mineral matter for mercury rejection from Alberta sub-bituminous coal. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 28(2), p.115.

Mesnier, X., Forny, L., Niederreiter, G., Palzer, S., Hounslow, M.J., Salman, A.D., 2011. A novel method to quantify tablet disintegration. Dans 5th International Granulation Workshop. Lausanne (CH).

Michelin, 2002. Michelin: Performance et responsabilité.  
<http://www.michelin.ch/ch/ImageServlet?imageCode=2227626087&codeSite=CH>.

Mörl, L., Heinrich, S., Peglow, M., 2007. Fluidized bed spray granulation. Dans *Handbook of powder technology*.

Mullier, M.A., Seville, J.P.K., Adams, M.J., 1991. The effect of agglomerate strength on attrition during processing. *Powder Technology*, 65(1-3), p.321-333.

Narayanan, S.S., 1987. Modelling the performance of industrial ball mills using single particle breakage data. *International Journal of Mineral Processing*, 20(3-4), p.211-228.

Nedderman, R.M., 1992. *Statics and kinematics of granular materials*, Cambridge University Press.

Nguyen, V.S., Rouxel, D., Hadji, R., Vincent, B., Fort, Y., 2011. Effect of ultrasonication and dispersion stability on the cluster size of alumina nanoscale particles in aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(1), p.382-388.

Nikolov, S., 2004. Modelling and simulation of particle breakage in impact crushers. *International Journal of Mineral Processing*, 74, p.S219-S225.

Palaniandy, S., Azizli, K.A.M., Hussin, H., Hashim, S.F.S, 2008. Effect of operational parameters on the breakage mechanism of silica in a jet mill. *Minerals Engineering*, 21(5), p.380-388.

Palzer, S., 2009. Food structures for nutrition, health and wellness. *Trends in food science and technology*, 20(5), p.194-200.

Powell, R.L., Mason, S.G., 1982. Dispersion by laminar flow. *AIChE Journal*, 28(2), p.286-293.

Raman, V., Abbas, A., 2008. Experimental investigations on ultrasound mediated particle breakage. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(1), p.55-64.

Rosin, P., Rammler, E., 1933. The laws governing the fineness of powdered coal. , (7), p.29-36.

Roux, C., 2008. Caractérisation in-situ des mécanismes de dispersion de la silice dans une matrice élastomère soumise à un cisaillement, Thèse de Doctorat, Sofia Antipolis - Ecole des Mines de Paris.

Rumpf, 1962. The strength of granules and agglomerates. Agglomeration, Wiley Interscience, p. 379.

- Rwei, S.P., Manas-Zloczower, I., Feke, D. L., 1991. Characterization of agglomerate dispersion by erosion in simple shear flows. *Polymer Engineering and Science*, 31(8), p.558-562.
- Rwei, S.P., Manas-Zloczower, I., Feke, D. L., 1990. Observation of carbon black agglomerate dispersion in simple shear flows. *Polymer Engineering and Science*, 30(12), p.701-706.
- Sahoo, R., 2006. Review: An investigation of single particle breakage tests for coal handling system of the gladstone port. *Powder Technology*, 161(2), p.158-167.
- Saint-Raymond, O., 1995. *Etude de l'influence de la texture et de la structure des produits pharmaceutiques sur leur comprimabilité*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Salman, A.D., Reynolds, G.K., Fu, J.S., Cheong, Y.S., Biggs, C.A., Adams, M.J., Gorham, D.A., Hounslow, M.J., 2004. Descriptive classification of the impact failure modes of spherical particles. *Powder Technology*, 143-144, p.19-30.
- Schuck, P., Dolivet, A., Mejean, S., Zhu, P., Blanchard, E., Jeantet, R., 2009. Drying by desorption: A tool to determine spray drying parameters. *Journal of Food Engineering*, 94(2), p.199-204.
- Schuhmann, R., 1940. Principle of comminution, AIME (1187).
- Schwedes, J., 2002. Consolidation and flow of cohesive bulk solids. *Chemical Engineering Science*, 57(2), p.287-294.
- Schwedes, J., 1996. Measurement of flow properties of bulk solids. *Powder Technology*, 88(3), p.285-290.
- Schwedes, J., 1999. *Review on testers for measuring flow properties of bulk solids*.
- Scurati, A., Manas-Zloczower, Ica et Feke, D., 2002. Influence of powder surface treatment on the dispersion behavior of silica into polymeric materials. *Rubber Chemistry and Technology*, 75(4), p.725-737.
- Seville, J.P.K., Tüzün, U., Clift, R., 1997. *Processing of particulate solids*, Springer.
- Seville, J.P.K., Willett, C.D., Knight, P.C., 2000. Interparticle forces in fluidisation: a review. *Powder Technology*, 113(3), p.261-268.
- Soulié, F., 2005. *Cohésion par capillarité et comportement mécanique de milieux granulaires*. Université Montpellier II.
- Soulié, F., El Youssoufi, M.S., Delenne, J.Y., Voivret, C., Saix, C., 2007. Effect of the crystallization of a solute on the cohesion in granular materials. *Powder Technology*, 175(1), p.43-47.
- Stein, M., Seville, J.P.K., Parker, D.J., 1998. Attrition of porous glass particles in a fluidised bed. *Powder Technology*, 100(2-3), p.242-250.
- Suslick, K.S., 1989. The chemical effects of ultrasound. *Scientific American*.
- Tan, H.S., Salman, A.D., Hounslow, M.J., 2004. Kinetics of fluidised bed melt granulation: IV. Selecting the breakage model. *Powder Technology*, 143-144, p.65-83.
- Tavares, L.M., 2007. Breakage of single particles: Quasi-static. Dans *Handbook of powder technology*, vol 12., p3-68.
- Tavares, L.M., 1997. *Microscale investigation of particle breakage applied to the study of thermal and mechanical predamage*. PhD thesis, University of Utah.
- Tavares, L.M., King, R.P., 1998. Single-particle fracture under impact loading. *International Journal of Mineral Processing*, 54(1), p.1-28.
- Thoma, Steven G., Ciftcioglu, Muhsin, Smith, Douglas M., 1991a. Determination of agglomerate strength distributions Part 3. Application to titania processing. *Powder Technology*, 68(1), p.71-78.
- Thoma, Steven G., Ciftcioglu, Muhsin, Smith, Douglas M., 1991b. Determination of agglomerate strength distributions: Part 1. Calibration via ultrasonic forces. *Powder*

*Technology*, 68(1), p.53-61.

Thoma, Steven G., Smith, Douglas M., Ciftcioglu, Muhsin, 1991. Determination of agglomerate strength distributions: Part 2. Application to model agglomerates. *Powder Technology*, 68(1), p.63-69.

Unland, G., Szczelina, P., 2004. Coarse crushing of brittle rocks by compression. *International Journal of Mineral Processing*, 74(Supplement 1), p.S209-S217.

Utsumi, R., Hata, T., Hirano, T., Mori, H., Tsubaki, J., Maeda, T., 2001. Attrition testing of granules with a tapping sieve. *Powder Technology*, 119(2-3), p.128-133.

Utsumi, R., Hata, T., Hirano, T., Mori, H., Tsubaki, J., Maeda, T., 2002. An attrition test with a sieve shaker for evaluating granule strength. *Powder Technology*, 122(2-3), p.199-204.

Verkoeijen, D., Pouw, G.A., Meesters, G.M.H., Scarlett, B., 2002. Population balances for particulate processes-a volume approach. *Chemical Engineering Science*, 57(12), p.2287-2303.

Verspui, M.A., de With, G., Dekkers, E.C.A., 1996. *A crusher for single particle testing*, Eindhoven University of Technology.

Vervoorn, P.M.M., Scarlett, B., 1990. Particle impact teting. Dans Proc. 4th Eur. Symp. Commin. Ljubljana, p. 195.

Vu, T.O., Galet, L., Fages, J., Oulahna, D., 2003. Improving the dispersion kinetics of a cocoa powder by size enlargement. *Powder Technology*, 130(1-3), p.400-406.

Walton, D.E., Mumford, C.J., 1999. The Morphology of Spray-Dried Particles: The Effect of Process Variables upon the Morphology of Spray-Dried Particles. *Chemical Engineering Research and Design*, 77(5), p.442-460.

Wang, C., Hassanpour, A., Ghadiri, M., 2008. Characterisation of flowability of cohesive powders by testing small quantities of weak compacts. *Particuology*, 6(4), p.282-285.

Weiler, C., Wolkenhauer, M., Trunk, M., Langguth, P., 2010. New model describing the total dispersion of dry powder agglomerates. *Powder Technology*, vol 223, issue 2, p 248-253.

Yashim, S., Saito, F., Horita, H., 1981. Single particle testing by double pendulumtype impact testing apparatus. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 7, p.83-89.

Yashim, S., Saito, F., Masuko, Y., 1982. Single fracture of irregular shaped particles under impact loading. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 8, p.710-716.

Zhuravlev, L.T., 2000, The surface chemistry of amorphous silica, Colloids and surfaces a physicochemical and engineering aspects, Elsevier, vol 173, issue 1-3, p1-38.

NNT : 2012 EMSE 0638

Author : Timothée DUMAS

## REINFORCEMENT OF TYRES BY SILICA. PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION AND DISPERSION OF SILICA GRANULES.

Speciality : Process engineering

Keywords : precipitated silica, physico-chemical characterization, dispersion, breakage, erosion

### Abstract :

Silica is constantly gaining importance as a reinforcing filler for rubber compounds. It offers several advantages compared to carbon black. In tyres treads, silica can yield a lower rolling resistance at equal wear resistance and wet grip than carbon black. This work consists in the determination of the effects of processes and treatments of precipitated silica granules on their capacity to nicely disperse the silica in the elastomer, without impairing their breakage resistance during dry steps of the process.

In this work, physico-chemical characterizations like laser granulometry, specific surface area, SEM, X-ray tomography have been given morphological and structural information on the granule properties. In a second step, the behaviour of silica granules under mechanical stress in various media (air, liquid) by ultrasound solicitation, fluidized bed, impact breakage, is investigated. Mechanisms are observed for the fragmentation of the granules (erosion, attrition, breakage, splitting) and a quantification of the breakage kinetics of granule is proposed. In the last step, a model of the fragmentation process in water is presented.

All these experiments give us information about the impact of the process on the granule structures and mechanicals properties.

École Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Étienne

NNT : 2012 EMSE 0638

Auteur : Timothée DUMAS

RENFORCEMENT DES PNEUMATIQUES PAR LA SILICE.  
CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET DISPERSION DES  
GRANULES DE SILICE.

Spécialité: Génie des procédés

Mots clefs : silice précipitée, caractérisation physico-chimique, dispersion, rupture, érosion

Résumé :

L'impact environnemental est un paramètre prépondérant dans l'élaboration de nouveaux matériaux. Dans le secteur du transport, l'introduction de silice précipitée comme charge renforçante en remplacement d'une partie du noir de carbone a permis de mettre au point des pneus plus respectueux de l'environnement.

L'objectif de notre projet consiste à déterminer l'effet des conditions d'élaboration et de traitement de la silice sur l'aptitude des granules de silice à se disperser dans l'élastomère, sans compromettre leur résistance à la fragmentation en milieu sec lors des opérations du procédé. Pour ce faire, différentes caractérisations ont été effectuées. Tout d'abord, une analyse de la texture des agglomérats de silice est réalisée dans le but d'obtenir une description morphologique de ces granules (surface spécifique, granulométrie, structure 3D). Une étude du comportement des granules sous contraintes mécaniques (ultra-sons, transport pneumatique) a permis de quantifier la cinétique de désagglomération des micro-granules de silice. Ces différentes mesures expérimentales nous permettent de mettre en évidence l'impact des étapes du procédé sur les propriétés des granules de silice. Ceci nous a permis de mettre en avant différents mécanismes de fragmentation des granules. Enfin, nous proposons une modélisation de la fragmentation au moyen d'un modèle matriciel. Ce modèle a permis, à partir de données expérimentales, de remonter aux mécanismes de fragmentation.